

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri DAMANY

PREMIÈRE THÈSE

Étude expérimentale de la conductibilité électrique de dépôts complexes
or-silicium obtenus par évaporation sous vide

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

09 OCT. 1962

devant la Commission d'examen

MM. BAUER

Président

ARNULF

FRIEDEL

VODAR

} Examineurs

Invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri DAMANY

PREMIÈRE THÈSE

Étude expérimentale de la conductibilité électrique de dépôts complexes
or-silicium obtenus par évaporation sous vide

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le



devant la Commission d'examen

MM. BAUER

Président

ARNULF

FRIEDEL

VODAR

} Examinateurs

Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	COTTE	T Physique électricité
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
PREVOST	T Chimie organique	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
WYART	T Minéralogie et Cristal.	OLMER	T Énergétique générale
TEISSIER	T Zoologie	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
AUGER	T Physique quantique et Relativité	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
MONNIER	T Physiologie Générale	BROSSEL	T Physique atomique
PIVETEAU	T Paléontologie	BUSER	T Physiologie comparée
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV.
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CASTANG	T Physique (Orsay)
LAFFITTE	T Chimie générale	CURIEN	T Minéralo. et Cristallog.
FAVARD	T Géométrie supérieure	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
COULOMB	T Physique du Globe	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	POSSOMPES	T Zoologie
DRACH	T Zoologie	PULLMANN	T Chimie théorique
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité
EPHRASSI	T Génétique	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	VILLE	T Économie
GAUTHIERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques	DODE	T Chimie (Orsay)
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	FREYMAN	T Recherches Physiques
ARNULF	T Optique appliquée.	GUINCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
DANJON	T Astronomie	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	CHAPPELLE	T Physique (Orsay)
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
EICHORN	T Botanique	GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	LUCAS G.	T Géologie
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	ALLARD	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	BRICART	T Météorologie et phys. de l'atmosphère.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	Mme ALBE-PESSARD	T Psychophysologie
PONCIN	T Mécanique Générale	FRIEDEL	T Physique des Solides (Ors)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
QUELET	T Chimie Organique	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
CUVILLIER	T Micropaléontologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
JUNG	T Pétrographie	BENOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	DE POSSEL	T Analyses numériques
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	CHARLOT	T Chimie analytique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	HAUSSINSKY	T Radiochimie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	LEMEY	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
DESTOUCHES	T Théories Physiques	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	MICHEL L.	T Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	BERTIN	T Electronique (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BOUSSIÈRES	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
GUINER	T Physique des Solides (Orsay)	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique
JOST	T Physiologie comparée	ELLENBERGER	T Géologie appl. s/le terr.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	FRANC	T Biol. Animale (P.C.B.)
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
CHOUARD	T Physiologie Végétale	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral.	BAUDOUIN	T Biologie animale P.C.B.
NORMANT	T Synthèse organique générale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie Minérale	BLAMONT	T Géophysique Ionosphère
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BOURREAU	T Botanique
DUGUE	T Statistiques Mathématiques	CURIE D.	T Physique (M.G.P.)
SOULAIRAC	T Psychophysologie	DURAND-DELGA	T Géologie
ULRICH	T Physiologie Végétale	FRON	T Chimie organique (Orsay)
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	HELLER	T Physiologie végétale
KIRRMANN	T Théories Chimiques	TORTRAT	T Calcul des Probabilités
CHADEFAUD	T Botanique	CAILLEUX	T Géologie (S.P.C.N.)
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
LELONG	T Applic. de l'analyse à la géométrie	Mlle FOURCHOY	T Biol. Végétale (SPCN)
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mlle VEIL	T Physiologie Générale
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	LWOFF	T Microbiologie
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	SIESTRUNK	T Mécan. Phys. et Expér.
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucl.
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
ROCH	T Géologie	CABANNES	T Mécanique générale
SCHATZMAN	T Astrophysique	LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	COMOLLET	T Mécanique des Fluides
RIZET	T Génétique (Orsay)	CORABOEUF	T Physiologie Animale
ROUTHIER	T Géologie appliquée	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
DIXMER	T Mathématiques (M.P.C.)	HOUILLON	T Biologie Animale P.C.B.
SOUCHAY	T Chimie générale	JULLIEN J.	T Chimie P.C.B.
AIGRAIN	T Electrotechnique gén.	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
BRUSSET	T Chimie systématique	OLIVIER	T Antropologie
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
Mme HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminine
LEDERER	T Chimie biologique	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)	THIRY	T Mécanique céleste

Secrétaire Général R. POULLAIN

*A Monsieur le Professeur E. BAUER
En hommage respectueux*

*A Monsieur B. VODAR, directeur de Recherches au C.N.R.S.
Avec ma profonde gratitude.*

A MA MERE

A MA FEMME

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES DÉPÔTS COMPLEXES OR-SILICIUM OBTENUS PAR ÉVAPORATION SOUS VIDE

I. — INTRODUCTION

Aux très faibles épaisseurs, les propriétés des couches métalliques déposées par évaporation sous vide conduisent à leur attribuer une structure granulaire. Les premiers travaux importants en ce domaine sont ceux de Suhrmann [1] et de De Boer [2] qui ont mis en évidence le coefficient de température négatif de ces couches. Nous citerons ensuite les travaux effectués dans ce laboratoire sous la direction de B. Vodar [3, 4]. N. Mostovetch [5] a montré que la résistance électrique des couches très minces variait exponentiellement en fonction de la température; C. Feldman [6], étudiant les couches complexes métal-diélectrique, a confirmé les résultats de Mostovetch. Beaucoup plus récemment, S. Minn [7] a montré l'influence sur la structure des couches d'or très minces de certaines sous-couches comme l'oxyde de bismuth et le sélénium et, par des mesures à très basses températures, semble avoir mis en évidence une conductibilité par effet tunnel. Enfin, S. Offret [8], utilisant les techniques les plus récentes d'ultra-haut vide, a étudié l'influence de l'adsorption d'un certain nombre de gaz sur la résistance électrique de dépôts métalliques très minces et interprété ses résultats en fonction d'une structure granulaire. Nous citerons aussi les travaux de A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et leurs collaborateurs sur les couches minces d'argent, d'aluminium, de silicium, de carbone et de germanium [9, 10, 11].

Par ailleurs, les mesures de conductance en fonction de la fréquence [12, 13] mettent en évidence l'existence d'une certaine capacité intergranulaire; par des mesures optiques, P. Rouard et ses collaborateurs ont montré que le taux de remplissage diminue avec l'épaisseur [14, 15]. Les arguments en faveur de la structure granulaire sont donc nombreux et l'étude directe des couches par diffraction des rayons X ou par microscopie et diffraction électronique appuie cette hypothèse malgré des difficultés expérimentales telles que la modification de la structure sous l'effet du bombardement des électrons [16, 17, 18].

Parmi tous les facteurs qui ont une influence sur les propriétés des couches très minces, la nature du support peut jouer un rôle considérable, soit par l'action de la constante diélectrique sur les barrières entre grains [6], soit par modification de la dimension des grains [7, 19, 20]. Dans les travaux cités, la couche métallique est déposée soit sur une sous-couche isolante, soit sur une sous-couche d'un matériau dont la résistivité est assez grande pour que l'on néglige la conductibilité propre de la sous-couche ainsi que sa participation indirecte au phénomène de conduction, le cas du sélénium [21, 7] étant d'ailleurs à mettre à part. Il nous a paru intéressant d'étudier des sous-couches de faible conductibilité propre, mais qui puissent néanmoins participer indirectement à la conductibilité globale de la couche complexe métal-sous-couche. Nous avons donc choisi des semiconducteurs tels que le silicium et le germanium, associés à diffé-

rents métaux. Nous présenterons ici les résultats obtenus pour l'association or-silicium, les expériences effectuées avec le germanium, ou avec d'autres métaux (Ni, Cr, Pt, Ir) associés au germanium ou au silicium n'ayant qu'un caractère préliminaire. Toutes ces expériences ont néanmoins un point commun : on n'observe de phénomène caractéristique du point de vue de la conductibilité que si la sous-couche de germanium ou de silicium n'a pas été exposée à l'air. La plus grande résistivité du silicium nous a conduit à le préférer au germanium; en ce qui concerne le choix de l'or, nous avons été guidé par sa sensibilité plus grande à la nature du support, ainsi d'ailleurs que par d'autres considérations : métal non oxydable, possibilité d'obtention à un haut degré de pureté. Afin de montrer la différence entre les deux métaux, nous exposerons brièvement quelques résultats obtenus pour les couches platine-silicium.

Les propriétés des couches minces dépendent d'un très grand nombre de paramètres et, pour obtenir une bonne reproductibilité dans les résultats, il ne faut négliger aucune des circonstances relatives à la préparation et à l'étude des couches. Il importe donc de contrôler ou, tout au moins, de fixer et de définir avec précision les différents facteurs qui interviennent, ce que nous nous sommes efforcé de faire systématiquement dans le présent travail.

II. — CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. — Enceinte à vide

La figure 1 représente l'ensemble de l'installation à vide. L'enceinte d'évaporation est constituée par un manchon de pyrex fermé à sa partie supérieure par une platine comportant passages de courant et passages tournants. Le groupe de pompage comprend une pompe à diffusion d'huile de grande vitesse de pompage (300 l/s avec vanne-baffle), séparée de l'enceinte par un piège à azote liquide de grande surface. Nous pouvions ainsi absorber rapidement le dégazage en cours d'évaporation. Une jauge à ionisation du type triode, située directement dans l'enceinte et protégée des évaporations, permettait de suivre l'évolution du vide pendant les expériences. Nous opérons toujours sous un vide meilleur que 5.10^{-6} mm Hg, ce qui représente presque la limite pour une enceinte non dégazable comportant des joints de caoutchouc [22] ; nous avons d'ailleurs éliminé complètement l'emploi de la graisse à vide.

2. — Mesures des résistances

La mesure des résistances s'effectuait :

a) pour les mesures rapides ou pour les très fortes valeurs, au moyen d'un mégohmmètre (Radiometer type 1 M 3 e) sous 85 V (précision 2 à 5 % suivant les gammes de mesure);

b) pour les résistances de forte valeur et pour des tensions variant de 12 à 500 V, au moyen d'un Iso-R-mètre Lemouzy (précision 1 %);

c) pour les résistances n'excédant pas 11 M Ω , au moyen d'un pont de Wheatstone (précision 0,1 à 0,2 %);

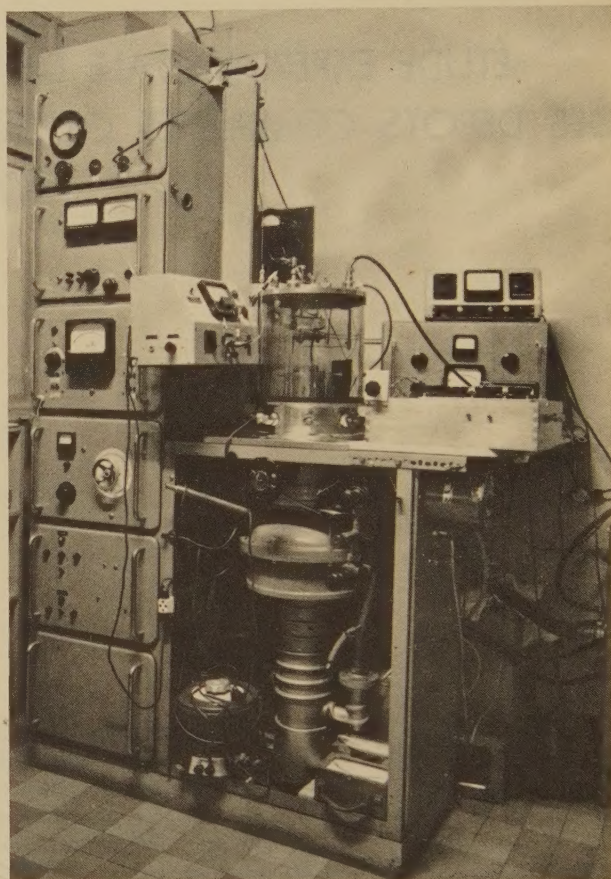


FIG. 1. — Ensemble de l'installation de vide.

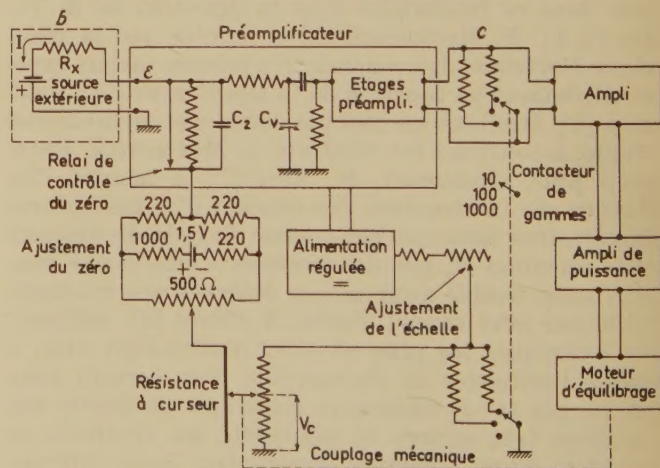


FIG. 2. — Schéma de principe des circuits de l'électromètre enregistreur.

En (b), montage utilisé pour la mesure d'une résistance R_x . En (c), compensateur de gain.

d) enfin, pour des mesures sous très faibles tensions, nous avons utilisé un électromètre enregistreur Honeywell-Brown, après adaptation des circuits d'entrée. Cet appareil devait nous servir également à étudier des phénomènes de photoconductibilité. La figure 2 en montre le principe de fonctionnement : le courant I très faible traverse la résistance d'entrée R_e et développe aux bornes de celle-ci une tension continue qui est appliquée à un condensateur vibrant C_v ; la tension continue est transformée en une tension alternative qui, amplifiée, commande le moteur d'équilibrage. A l'équilibre, la tension en E est nulle. Les équations d'équilibre sont :

$$IR_e = V_c \quad IR = E \quad \text{d'où} \quad R = E \frac{R_e}{V_c}.$$

Ces relations, qui sont les seules données par le fabricant, ne sont pas rigoureuses et ne s'appliquent qu'au cas où la résistance d'entrée R_e est très grande, $10^{11} \Omega$ en l'occurrence. Si l'on veut étendre les possibilités de l'appareil et, en particulier, la gamme des résistances mesurables, il faut pouvoir faire varier la résistance d'entrée R_e , mais on se heurte alors à des phénomènes parasites qui nécessitent une analyse plus complète des circuits. Un facteur très important qui intervient ici est la différence de potentiel de contact entre les armatures du condensateur vibrant : elle équivaut à une source de tension u de résistance interne infinie. Nous avons fait des calculs en vue de l'application de ces circuits à la mesure des résistances sous très faibles tensions et des phénomènes photoélectriques. On constate en particulier que l'on peut mesurer une résistance sous une tension égale à la différence de potentiel de contact u , sans avoir à utiliser aucune source extérieure. Comme u varie très peu dans le temps, on obtient ainsi directement un point de mesure vers les très faibles tensions; pour en obtenir d'autres, il faut employer une source de tension supplémentaire associée à un diviseur. La précision est de l'ordre de 2 à 5 % lorsque la résistance d'entrée est bien adaptée. Nous avons surtout utilisé cet appareil pour l'étude des propriétés photoélectriques des couches et c'est à cette occasion que nous est apparu son intérêt pour la mesure des résistances élevées sous très faible tension et pour l'enregistrement des phénomènes de variation de résistance; toutefois il faut remarquer que, pour gagner en rapidité de manœuvre et en précision, il importe de réaliser une commutation simple des circuits d'entrée.

3. — Techniques d'obtention des dépôts

Nous avons utilisé différentes techniques de vaporisation : chauffage par effet Joule d'un ruban ou d'un filament, bombardement électronique d'un creuset [23], canon à électrons [24, 25].

Pour l'évaporation du silicium, nous avons, après différents essais, adopté le procédé du canon à électrons qui présente des avantages certains : il permet de fondre partiellement un cristal de silicium sans

que la partie fondue soit en contact avec un matériau réfractaire, le silicium constituant ainsi son propre creuset; on évite les inconvénients dus à la grande réactivité de ce corps vis-à-vis des réfractaires et l'on préserve la pureté du silicium — en particulier, on évite l'oxydation qui se produit avec des creusets en ThO_2 ou BeO . Cette technique est d'un emploi facile dans le cas du silicium dont la vitesse d'évaporation est assez élevée juste au-delà du point de fusion [26], mais moins élevée que ne l'indique Dushman [27] comme nous l'avons constaté; on réalise un gradient de température suffisant dans le cristal de silicium en le faisant reposer en bon contact thermique sur un bloc de graphite qui rayonne une partie de l'énergie calorifique.

Par contre, le canon à électrons ne convient pas dans le cas du germanium dont la vitesse d'évaporation n'est importante que nettement au-delà du point de fusion; il faudrait envisager dans ce cas un refroidissement plus efficace de la cible créant un gradient de température assez énergétique pour qu'il n'y ait pas fusion complète du cristal de germanium. Nous avons donc, pour ce corps, utilisé un creuset de graphite chauffé par bombardement électronique non focalisé [28].

C'est aussi ce procédé que nous avons utilisé pour l'or (et dans certains cas pour le platine), au lieu du procédé classique du ruban de molybdène. Ce qui nous a conduit à choisir cette méthode, c'est le désir d'obtenir une source dont la géométrie soit constante pendant l'évaporation. Une telle source, dans le cas de l'or, est pratiquement impossible à réaliser avec un ruban de molybdène : le métal fondu migre sur le ruban et, quelle que soit la forme de celui-ci, parvient sur les parties froides. L'étendue de la source est donc variable et les énergies des atomes d'or évaporés se répartissent entre des limites très larges. Nos premiers essais avec creuset de graphite ne furent pas concluants; les vitesses d'évaporation, mesurées par pesée de la masse d'or avec une balance de précision, variaient de 1 à 5; le courant électronique de bombardement n'était lui-même pas constant; nous avons alors fait réaliser un dispositif de régulation de ce courant : ce dispositif qui agit sur le chauffage du filament permet ainsi de maintenir constant ce courant à mieux que 0,5 % alors qu'auparavant nous avions des variations de 15 à 20 %. Malgré ces précautions, la vitesse d'évaporation restait très variable d'une expérience à une autre et ce, lorsque l'or était placé directement dans le creuset de graphite. Nous n'avons pu déterminer les raisons de ces variations : bien que l'or ne mouille pas le graphite, peut-être y a-t-il formation d'un carbure [29] ? Nous avons résolu la difficulté par l'artifice suivant : une coupelle semi-sphérique de molybdène embouti, emboîtée dans le creuset de graphite, évite le contact direct de l'or fondu et du graphite. Dans ces conditions, les vitesses d'évaporation sont constantes à mieux que 5 %; la source que nous obtenons a une surface constante, sa température est vraisemblablement assez

uniforme et le flux d'atomes évaporés n'est dirigé que vers le haut. Afin de vérifier la loi d'émission, nous avons déposé sur des clivages de mica très minces des couches d'or assez épaisses (plusieurs milliers d'ångströms), sous plusieurs angles d'incidence; nous déterminions l'épaisseur massique de ces couches par pesée au moyen d'une microbalance de torsion V.D.F. de très grande sensibilité : charge maximale 2,5 mg, précision 2,5 μ g. A la précision des pesées, nous avons constaté que la répartition des masses évaporées correspond à la loi du cosinus et qu'il y a un très bon accord entre les épaisseurs massiques mesurées et les épaisseurs calculées à partir des distances (h = distance verticale, δ = distance horizontale), de la masse spécifique ρ et de la perte de masse Δm du creuset par la formule [30] :

$$e = \frac{\Delta m}{\pi \rho} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{r^2} = \frac{\Delta m}{\pi \rho} \frac{h^2}{(h^2 + \delta^2)^2}$$

si l'on suppose égal à 1 le coefficient de condensation de l'or, ce qui est très probablement vrai sur verre [7, 31].

Nous avons donc, dans ce qui suit, évalué les épaisseurs massiques de nos dépôts d'or à partir de cette formule avec :

$$\Delta m = \frac{t}{t_t} (\Delta m)_t$$

où t_t est la durée totale de l'évaporation de l'or, t la durée pendant laquelle le support reçoit le dépôt et $(\Delta m)_t$ la perte totale de masse du creuset. Le temps t_t était mesuré de la façon suivante : le creuset était d'abord préchauffé jusqu'au point de fusion de l'or; puis, simultanément, nous portions le courant de bombardement à la valeur choisie et déclenchions le chronomètre; le chronomètre était arrêté au moment même où nous coupions le courant. Il est évident que l'inertie calorifique du creuset introduit une erreur aussi bien au début qu'à la fin, mais ces deux erreurs tendent à se compenser; néanmoins, afin de diminuer leur influence, nous augmentons le temps total t_t en évaporant un certain temps cache fermé (3 minutes par exemple). Nous diminuons aussi de ce fait l'erreur relative sur Δm qui provient de deux pesées faites à 0,05 mg près. En définitive, surtout pour les très faibles épaisseurs où les temps d'évaporation sont de quelques secondes, c'est l'erreur sur t qui peut être la plus importante : ici intervient un facteur personnel qui est la rapidité de manœuvre du cache; le dispositif que nous décrivons plus loin — rotation de 30° grâce à la partie mécanique d'un contacteur — contribue certainement à améliorer cette rapidité de manœuvre. Il nous est difficile d'indiquer avec certitude la précision obtenue : sur les épaisseurs inférieures à 10 Å, elle ne doit pas dépasser 20 %. En fin de compte, il ne s'agit pas là d'une mesure directe des épaisseurs, mais d'une évaluation indirecte. La méthode optique de mesure des épaisseurs par interférométrie multiple [32] n'est guère utilisable au-dessous de 100 Å et nous ne l'avons appliquée qu'aux couches

relativement épaisses de silicium et d'or. Il ne restait que la méthode des traceurs radioactifs employée pour l'or, qui a un isotope de courte période, par S. Minn, mais son utilisation est délicate à cause de la contamination, après l'évaporation, de l'enceinte à vide et de ce qu'elle renferme. A cause des dangers qu'elle présente pour un expérimentateur travaillant dans un laboratoire non spécialisé, nous avons préféré nous abstenir de l'utiliser ⁽¹⁾.

La figure 3 représente l'ensemble des deux sources, creuset pour l'or, canon à électrons pour le silicium.

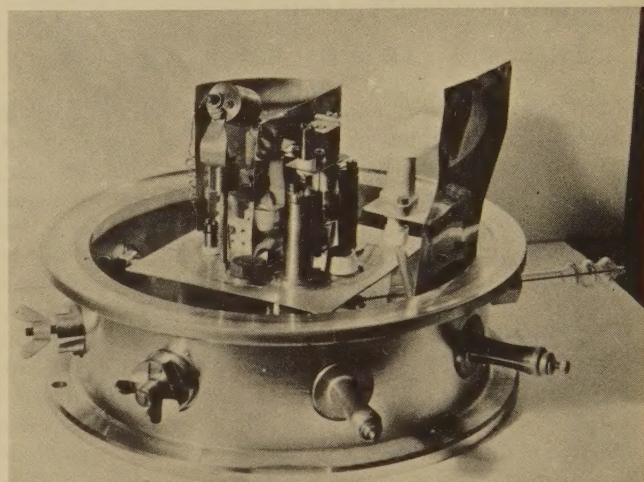


FIG. 3. — Vue générale des sources d'or et de silicium.

En ce qui concerne le silicium, la cible était portée à + 10 kV, le débit électronique était réglé à une valeur donnée entre 5 et 10 mA, suivant la vitesse de dépôt recherchée : la vitesse de dépôt maximale, à 10 cm de la source, était de 150 Å/mn. Nous mesurons les épaisseurs assez fortes — disons plus de 300 Å — par interférométrie multiple mais, pour les faibles épaisseurs, nous avons eu recours à une évaluation indirecte par pesée et calcul. Le problème était alors plus compliqué que dans le cas de l'or : la source de silicium est assez large, l'évaporation se fait dans un angle solide supérieur à 2π , la répartition du dépôt ne semble pas obéir à la loi du cosinus. Nous avons dû faire un étalonnage pour une position bien déterminée par rapport à la source du support recevant le dépôt et cet étalonnage n'était valable que pour des conditions électriques données, l'étendue de la source dépendant en effet de l'intensité du courant de bombardement; cet étalonnage était effectué par des mesures optiques sur des dépôts épais plutôt que par des pesées à la microbalance, la faible densité du silicium diminuant la précision relative des pesées.

(1) Une nouvelle méthode très intéressante est fondée sur la variation de fréquence d'un quartz piézoélectrique surchargé par la couche déposée sur l'une de ses faces (LOSTRIS P., *Rev. Opt.*, 1959, 38, 1); elle ne semble pas, néanmoins, dans le domaine des très faibles épaisseurs, susceptible d'une précision supérieure à notre évaluation indirecte (sensibilité du quartz aux variations de température).

La précision de cette évaluation des épaisseurs massives de silicium se prête aux mêmes critiques que dans le cas de l'or.

4. — Supports des couches

Nous utilisons comme supports des plaquettes de verre MO d'épaisseur 2 à 3 mm, aux extrémités desquelles étaient soudés des fils de molybdène ou d'alliage SV 50 (alliage voisin du « dilver P », mais ne nécessitant pas de dégazage préalable, fabriqué par la Compagnie Industrielle des Métaux électroniques), constituant les amenées de courant. Après nettoyage des supports, nous déposons des électrodes de platine par réduction à chaud d'un sel en solution, une couche d'argent déposée de la même façon assurant le contact entre la couche de platine et le fil. Le problème le plus important était celui du nettoyage des supports. Nous procédions toujours à un dégraissage au moyen de solvants très purs; nous n'avons pas utilisé le nettoyage au moyen d'acides (acide nitrique ou mélange sulfochromique) employé pour les surfaces optiques [33], car un tel nettoyage semble avoir une influence défavorable sur la conductibilité électrique des couches très minces : il est vraisemblable qu'il altère l'état de la surface, tout au moins dans le cas d'un verre tendre comme le verre MO. Nous avons essayé aussi la méthode du bombardement ionique [34] qui, théoriquement, est plus satisfaisante car le support est nettoyé « in situ » et ne risque plus d'être contaminé avant l'évaporation; un tel bombardement peut élever la température d'un support jusqu'aux environs de 150 °C, mais la température superficielle aux points d'impact des ions doit être plus élevée. Dans le cas des couches d'or, ce traitement s'est révélé défavorable à la reproductibilité des résultats : il est possible qu'il y ait contamination des supports par pulvérisation de petites poussières déposées sur la cathode; il se peut aussi qu'il y ait altération de la surface du verre. Finalement, nous avons adopté le procédé qui consiste, après nettoyage par des solvants, à refondre le verre en surface à la flamme d'un chalumeau, avant le dépôt des électrodes, toutes précautions étant prises par la suite pour éviter une contamination de la surface par manipulation ou exposition à l'air. C'est ainsi que nous avons obtenu la meilleure reproductibilité pour les valeurs des résistances par dépôt direct sur le verre. Nous avons néanmoins continué à effectuer un bombardement ionique général de l'enceinte mais en prenant soin de protéger les supports : un tel bombardement dégaze les parois et permet d'atteindre plus vite le vide limite; le dégazage au cours de l'évaporation en est aussi atténué.

5. — Traitements thermiques sous vide

Nous disposions de plusieurs types de four, représentés sur la figure 4 :

- a) à chauffage par rayonnement jusqu'à 300-350 °C;
- b) à chauffage par contact jusqu'à 750 °C;
- c) à chauffage par contact jusqu'à 1 000 °C. Un dispositif d'écrans, amovibles pour accélérer le refroidissement, permettait d'atteindre cette température avec une faible dissipation de puissance [25].



FIG. 4. — Différents types de fours utilisés.

Dans tous les cas, la température était indiquée par un thermocouple chromel P-alumel, enrobé, soit dans le support de la couche étudiée, soit dans un support voisin (dans le cas du chauffage par rayonnement).

6. — Scellement des couches

Nous avons monté un petit bâti de pompage sur lequel s'adaptait une rampe en verre pouvant recevoir les ampoules à sceller; par pompage assez prolongé et dégazage de la rampe avec la flamme d'un chalumeau, nous pouvions obtenir un vide voisin de $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. En fait, nous n'avons pu utiliser le scellement pour l'étude des couches Au/Si car ces couches supportaient mal l'exposition à l'air et encore moins les opérations de mise en ampoule; les couches Pt/Si supportaient mieux ces opérations, mais non sans une variation importante de conductibilité; on gagnait à les protéger préalablement par une couche épaisse de silicium évaporé.

7. — Considérations diverses

7.1. — Problème des électrodes

Il s'agit là d'un problème très important qui se pose lorsque l'on utilise des sous-couches. Lorsque le matériau de la sous-couche est un isolant, il est évidemment nécessaire de protéger les électrodes pendant l'évaporation de la sous-couche [6]. Le problème est différent lorsque ce matériau présente une conductibilité non négligeable comme c'est le cas pour le silicium et il est intéressant d'étudier l'influence que peut avoir le recouvrement des électrodes par la couche de silicium. Pour ce faire, nous avons comparé les

résultats obtenus avec les dispositions schématisées sur la figure 5; on les réalise facilement au moyen de petits caches mobiles de nickel, placés assez près du support; les électrodes de platine et d'argent sont déposées chimiquement avant introduction des supports dans l'enceinte (il n'est pas impossible que la surface de ces électrodes soit recouverte d'un oxyde conducteur provenant des additifs contenus dans la solution commerciale); par contre les électrodes d'or, d'épaisseur 250 à 400 Å, sont déposées par vaporisation thermique dans le même cycle de vide que les couches minces de silicium et d'or. La disposition 1 est à rejeter car la résistance des parties de la couche d'or déposées entre le silicium et le platine est considérablement plus élevée que celle du reste de la couche. En ce qui concerne les dispositions 2 à 6, nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les valeurs initiales des résistances dans le domaine $R_{\square} > 10^2 \Omega$ — $R_{\square}$ étant la résistance par unité de surface — et pour des épaisseurs de silicium de l'ordre de 100 Å : les différences constatées proviennent sans doute de la position différente des supports par rapport à l'évaporateur, les supports les plus éloignés de la verticale de l'évaporateur donnant toujours des valeurs un peu plus élevées de $R_{\square}$; par exemple, trois supports placés parallèlement, l'un à la verticale de l'évaporateur, les deux autres symétriquement, ont donné les valeurs : $4,05 \cdot 10^4$, $2,56 \cdot 10^4$ et $3,67 \cdot 10^4 \Omega$ pour une épaisseur d'or voisine de 7 Å. La comparai-

son des dispositions 2 et 3, en particulier, laisse penser que les lignes de courant empruntent un trajet direct entre l'or et le platine à travers le silicium, dans une zone très limitée, à la frontière même de l'électrode (fig. 5 bis). Un calcul simple montre que la résistance introduite par le silicium est négligeable : si l'on prend en effet $\rho_{Si} = 5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, on voit qu'une couche de 100 Å de silicium ne peut introduire qu'une résistance-série de 5 Ω par cm^2 de surface. Pour ce qui est des résistances de contact Au-Si et Pt-Si, les expériences comparatives précédentes semblent indiquer qu'initialement elles ne jouent pas de rôle appréciable ⁽¹⁾.

En réalité — et nous reviendrons sur cette question à propos de l'effet de tension et de l'effet photoélectrique — si la disposition des électrodes n'a pas d'influence sensible sur la conductibilité initiale des couches, il n'en est pas de même par la suite quand la résistance a évolué sous l'effet de différents facteurs. Nous avons néanmoins utilisé la disposition 3 au lieu de 6 dans toute la partie de l'étude expérimentale qui porte sur la conductibilité initiale en fonction des épaisseurs car il nous eût été impossible, avec l'appareil que nous décrivons plus loin, de réaliser l'évaporation des électrodes d'or sur les douze supports étudiés.

7.2. — Dispositif utilisé pour les études en fonction de l'épaisseur

Nos expériences préliminaires [35] consistaient à comparer une couche Au/Si/verre à une couche Au/verre, les épaisseurs d'or étant les mêmes pour les deux couches (positions symétriques par rapport à la verticale de l'évaporateur d'or). Les inconvénients de cette méthode comparative sont évidents : elle exige beaucoup de cycles de vide, en particulier dans une étude en fonction de l'épaisseur; en outre, le deuxième support (Au/verre) ne joue aucun rôle utile aux très faibles épaisseurs d'or car sa conductibilité n'est pas mesurable. Cette méthode n'est utile que pour l'étude d'une seule couche quand on veut suivre avec précision son évolution en fonction d'un facteur donné.

Pour étudier les couches en fonction de l'épaisseur, soit du silicium, soit de l'or, nous avons imaginé le dispositif de la figure 6. Douze supports sont disposés régulièrement en étoile sur une plaque circulaire de stéatite, le centre de chaque support se trouvant à 25 mm du centre de la plaque. L'ensemble des supports et de la plaque peut subir une rotation de 360°; l'axe du passage tournant est solidaire, à l'extérieur

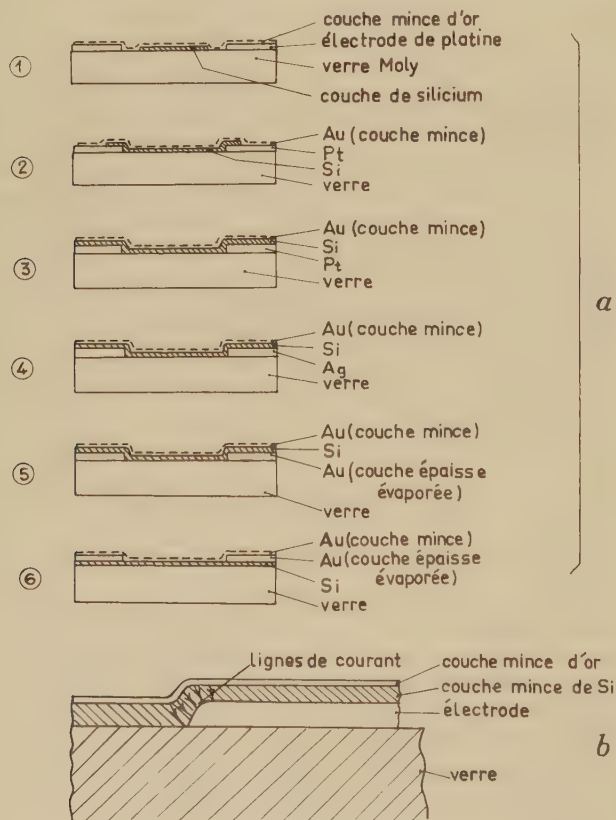


FIG. 5. — Dispositions des électrodes.

(1) Un dispositif à quatre électrodes tel que celui que l'on utilise pour mesurer la résistivité des semiconducteurs massifs serait théoriquement la meilleure solution pour éliminer les effets de contact aux électrodes, mais il est difficilement applicable à des couches aussi minces que les nôtres, ou à des couches de résistance élevée (nécessité d'un voltmètre à très grande résistance d'entrée pour ne pas perturber les lignes de courant). Cf. : DEMBICKA-JELLONKOVA, *Rev. Sci. Inst.*, 1961, 38, 62.



FIG. 6. — Dispositif utilisé pour les études à épaisseur variable à la fois pour l'or et le silicium.

de l'enceinte, d'une commande permettant d'opérer cette rotation par sauts brusques de 30° . Chaque support passe ainsi devant deux ouvertures rectangulaires correspondant, l'une à la source de silicium, l'autre à la source d'or. Un cache mobile peut masquer soit les deux ouvertures, soit seulement l'une d'entre elles : on peut ainsi évaporer l'un ou l'autre des deux matériaux dans des conditions géométriques fixes (distance, angle d'incidence) et en faire varier l'épaisseur d'un support à un autre. Il est possible également, avec le cache représenté sur la figure 7, de



FIG. 7. — Dispositif utilisé pour les études à épaisseur d'or constante et épaisseur de silicium variable.

déposer sur les supports des épaisseurs de silicium variables, puis dans un deuxième temps de disposer les douze supports symétriquement par rapport à la verticale de l'évaporateur d'or et de déposer sur eux simultanément la même épaisseur d'or. Après une rotation complète, la plaque mobile vient en butée et l'axe du passage tournant actionne alors un contacteur à douze positions placé à l'intérieur de l'enceinte, ce qui permet de mesurer rapidement les résistances des douze couches.

7.3. — Remarques concernant les épaisseurs

Nous donnons les épaisseurs en angströms; en fait, il s'agit d'épaisseurs massiques que l'on pourrait plus justement exprimer en microgrammes par centimètre carré, mais il est plus difficile alors de se représenter la signification de ces chiffres où intervient la masse spécifique du matériau considéré. Nous avons préféré utiliser « l'épaisseur équivalente », exprimée en angströms, c'est-à-dire l'épaisseur qu'aurait la couche si le matériau évaporé se déposait de façon tout à fait uniforme en conservant la masse spécifique du matériau massif.

Toutes les valeurs de résistance que nous donnons sont rapportées à une couche carrée (en général 5×5 mm) et représentent la « résistivité superficielle » $R_\square$ des couches.

Nous définirons, à partir de $R_\square$ et de l'épaisseur équivalente e_M du métal, une « résistivité apparente » ρ_a :

$$\rho_a = R_\square \cdot e_M.$$

Il est ainsi bien entendu que cette résistivité ρ_a se rapporte au seul métal.

III. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. — Conductibilité électrique des couches de silicium évaporé

Nous utilisons pour l'évaporation du silicium :

a) dans nos premiers essais avec ruban de tantale ou creuset de graphite, du silicium spectroscopiquement pur Johnson Matthey ;

b) avec le canon à électrons un morceau d'un monocristal très pur ($\rho = 210 \Omega \cdot \text{cm}$).

Pour les couches très minces ($e_{Si} < 100 \text{ \AA}$), la résistance n'était pas mesurable; pour les couches épaisses ($600 \text{ \AA} < e_{Si} < 3\,000 \text{ \AA}$), les résistivités $\rho_{293^\circ K}$ des couches étaient comprises entre 10^3 et $4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ quand nous utilisions pour l'évaporation un ruban de tantale ou un creuset de graphite. Mais, aux grandes vitesses de dépôt, nous avons obtenu des résistivités de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}$; par exemple, avec un creuset de graphite et une vitesse de dépôt de $400 \text{ \AA/mn}$, nous avons trouvé $\rho = 0,77 \Omega \cdot \text{cm}$ pour $e_{Si} = 1\,430 \text{ \AA}$. Les couches obtenues par la technique du canon à élec-

trons nous ont toujours donné des résistivités supérieures à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ dans le domaine d'épaisseurs de 4 000 à 13 000 Å. A titre de comparaison, nous trouvons dans la littérature des valeurs de $\rho_{293^\circ \text{K}}$ telles que : $0,25 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ [36]; $5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ [37], et dans une publication plus récente, $0,072 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [38]. Il importe de remarquer qu'une résistivité élevée ne signifie pas nécessairement que la pureté chimique de la couche soit grande : on peut aussi obtenir $\rho > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ en évaporant du silicium de pureté 98,75 % [37]. En fait, les valeurs élevées de ρ sont plus en rapport avec la structure de la couche (structure amorphe ou très finement microcristalline, avec sans doute des barrières intergranulaires et comme conséquence une faible mobilité des porteurs) qu'avec sa pureté. Deux facteurs peuvent agir sur la structure : la vitesse d'évaporation et le chauffage sous vide des couches. Dans le cas du germanium, par exemple, un traitement thermique jusqu'à 400°C abaisse la résistance des couches d'un facteur 10^3 [39] et il en serait sans doute de même pour les couches de silicium. En fait, c'est lorsque la contamination de la couche devient importante qu'elle peut diminuer la valeur de ρ : la plus faible résistivité, à vitesse de dépôt égale, des couches obtenues par chauffage de réfractaire correspond vraisemblablement à une contamination du silicium par du tantale ou du graphite, de même que dans le travail cité, où les couches sont évaporées à partir d'un creuset de graphite recouvert d'alumine [38]. Mais il est évident que, si par son principe même la méthode du canon à électrons préserve la pureté du silicium vis-à-vis des matériaux réfractaires, elle n'évite pas la contamination par les gaz résiduels.

Certains auteurs [37] ont constaté que des couches de silicium présentaient un effet de tension considérable à la température ordinaire pour des champs électriques inférieurs à $1\,500 \text{ V/cm}$. Nous n'avons pas observé, quant à nous, dans le domaine de 24 à $1\,000 \text{ V/cm}$, un effet de cette importance; dans nos couches évaporées au moyen du canon à électrons la variation n'excédait pas 4 %.

Du point de vue mécanique, l'adhérence de nos couches de silicium sur verre, quartz ou corindon est très grande : il est impossible de les rayer avec une pointe d'acier.

L'examen par diffraction des électrons en transmission de couches minces de silicium (140 à 400 Å) sur collodion donne un diagramme formé d'anneaux flous; les anneaux semblent moins flous pour les couches les plus épaisses ou, à épaisseur égale, pour les couches évaporées plus rapidement.

L'examen en réflexion indique toujours une structure amorphe pour les couches déposées sur support non chauffé. On n'observe une structure microcristalline légèrement orientée que pour les couches déposées sur support chauffé à plus de 600°C , ou pour les couches déposées sur support non chauffé qui ont subi ensuite un traitement thermique sous vide jusqu'à plus de 700°C [25, 40]. On constate aussi que

l'exposition à l'air de la couche avant traitement thermique constitue un obstacle à la cristallisation, tout au moins dans la région de pénétration du faisceau d'électrons [40].

2. — Conductibilité des couches minces d'or déposées sur une sous-couche de silicium

2.1. — Conductibilité initiale en fonction de l'épaisseur de l'or

Les expériences comparatives préliminaires [35] faisaient apparaître une conductibilité considérablement accrue des couches Au/Si/verre par rapport aux couches Au/verre, mais dans le cas seulement où la couche de silicium n'avait pas été exposée à l'air. Afin de chiffrer l'importance de cet effet, il nous a paru indispensable d'étudier cette conductibilité en fonction des épaisseurs des dépôts d'or et nous avons utilisé pour cela la source et le dispositif que nous avons déjà décrits. Nous avons choisi comme épaisseur de la sous-couche de silicium $\sim 20 \text{ Å}$ au lieu de $\sim 100 \text{ Å}$ dans les expériences préliminaires : l'importance de l'effet — comme le confirmeront d'autres expériences — est inchangée et une épaisseur e_{Si} plus faible offre deux avantages :

a) diminuer la résistance introduite par la couche de silicium déposée sur les électrodes car nous utilisons ici la disposition 3 ;

b) mais surtout, réduire la durée d'évaporation du silicium; elle est ainsi de 10 secondes et l'échauffement du support devient négligeable alors que, pour $e_{\text{Si}} = 100 \text{ Å}$, la température du support atteint 40 à 50°C .

On peut, dans ces conditions, évaporer l'or aussitôt après le silicium et il en résulte, semble-t-il, une dispersion plus faible des résultats et une conductibilité légèrement plus grande des couches.

La figure 8 représente les courbes $\log R_{\square} = f(e_{\text{Au}})$ par les couches Au/Si/verre d'une part (courbe B), pour les couches Au/verre d'autre part (courbe A).

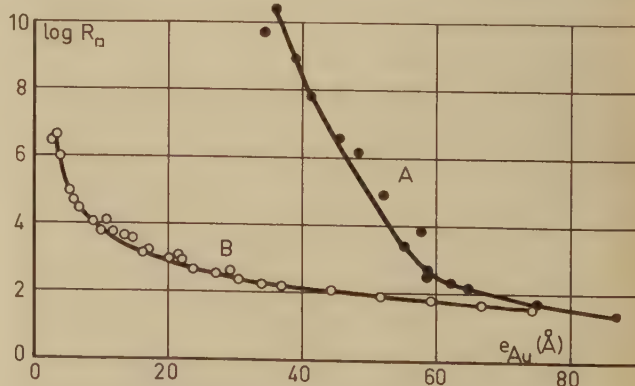


FIG. 8. — Résistivité superficielle $R_{\square}$ en fonction de l'épaisseur d'or.

A : sur verre MO. B : sur sous-couche de silicium. ($e_{\text{Si}} \sim 20 \text{ Å}$).

Les valeurs de $R_{\square}$ sont mesurées environ 5 minutes après l'évaporation de l'or ; la vitesse de dépôt de l'or est de 40 à 45 Å/mn pour une distance source-support de 10 cm. On remarque la différence énorme de conductibilité, à épaisseur d'or égale, entre les deux types de couches, sauf dans le domaine des plus fortes épaisseurs où les deux courbes tendent à se confondre ; elles se rejoignent au voisinage de 75 Å. Pour cette épaisseur, on a des couches « quasi-continues », mais sûrement encore lacunaires : l'effet de la sous-couche est nettement moins marqué. Tel est du moins le résultat que nous obtenons en l'absence de traitement thermique, car avec d'autres sous-couches telles que l'oxyde de bismuth [19, 20], l'effet reste sensible à des épaisseurs relativement importantes (60 à 110 Å) surtout après traitement thermique. Rappelons aussi que, selon certains auteurs [41], la limite entre couches granulaires et couches continues se situe, pour l'or sur support amorphe, au-delà de 50 Å et selon d'autres [7] entre 60 et 80 Å.

La figure 9 représente la courbe $\log \rho_a = f(e_{Au})$ qui correspond à la courbe B de la figure 8 : même aux très faibles épaisseurs la résistivité apparente ρ_a est faible (pour fixer les idées, nous avons représenté la résistivité de l'or massif à la température ordinaire (courbe A) : $\rho = 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$).

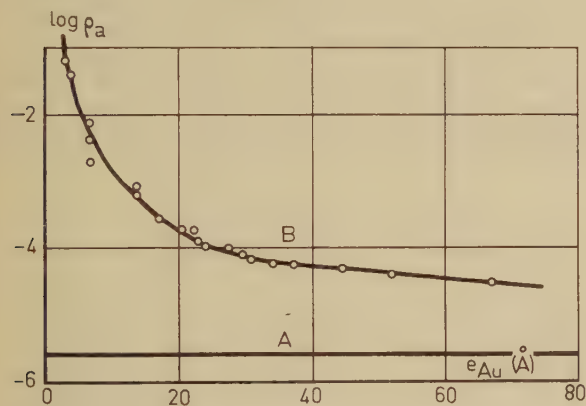


FIG. 9. — A : résistivité de l'or massif à 20 °C.
B : résistivité apparente en fonction de l'épaisseur d'or des couches d'or sur sous-couche de silicium ($e_{Si} \sim 20$ Å).

En-dessous de 20 Å, les couches Au/verre ne présentent pas de conductibilité mesurable: $R_{\square} > 10^{13} \Omega$. Sur silicium, par contre, nous avons déjà une conductibilité très importante pour $e_{Au} \sim 3$ Å, c'est-à-dire pour moins d'une couche atomique d'or, la constante cristalline de l'or étant 4,072 Å [42] (on définit généralement une couche atomique comme étant une couche dont l'épaisseur est égale à la constante du réseau cristallin, définition que nous adoptons ici). Avec la vitesse de dépôt indiquée (~ 40 Å/mn), l'apparition de cette conductibilité est extrêmement rapide ; nous avons donc fait quelques expériences avec des vitesses de dépôt très faibles pour essayer de voir comment apparaît la conductibilité. La figure 10

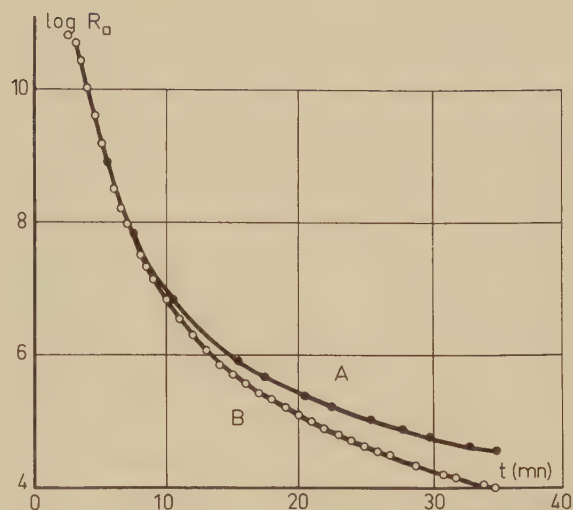


FIG. 10. — Résistivité superficielle $R_{\square}$ en fonction du temps d'évaporation de l'or : vitesse de dépôt de l'or : $\sim 0,4$ Å/mn.
A : sur sous-couche de silicium d'épaisseur ~ 15 Å.
B : sur sous-couche de silicium d'épaisseur ~ 75 Å.

représente la variation de $R_{\square}$ en fonction du temps d'évaporation pour une vitesse de dépôt de 0,4 Å/mn environ, sur deux épaisseurs de silicium : il ne nous a pas été possible d'observer ce qui se passait pendant les toutes premières minutes car la méthode du bombardement électronique provoque une déviation permanente du mégohmmètre qui indique une valeur de $6 \cdot 10^{10} \Omega$ et on ne peut faire de mesure que lorsque $R_{\square}$ descend en-dessous de cette valeur. On remarque que la décroissance de $R_{\square}$ s'opère de façon tout à fait régulière, sans variation brutale de la pente de la courbe ; en outre la très faible vitesse d'évaporation ne semble pas avoir une influence trop marquée sur la conductibilité des couches Au/Si/verre.

2.2. — Evolution des couches Au/Si/verre sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mmHg

Maintenues sous un vide égal et le plus souvent meilleur que le vide sous lequel elles ont été déposées, les couches Au/Si/verre présentent une évolution relativement faible, même aux très faibles épaisseurs d'or. La figure 11 représente l'évolution spontanée, pendant les trois heures qui ont suivi sa formation, d'une couche Au/Si/verre : $e_{Au} = 3,4$ Å, $e_{Si} = 23$ Å. La variation est assez faible pour que l'on puisse adopter une échelle linéaire assez dilatée dans le sens des ordonnées : la pente de la courbe diminue quand le temps croît mais ne semble pas tendre vers zéro ; la couche continue toujours à évoluer légèrement. La figure 12 représente l'évolution d'une couche d'épaisseur plus grande : $e_{Au} = 24$ Å. L'évolution se traduit dans ce cas par une diminution initiale, suivie d'une stabilisation assez rapide. Ce phénomène de diminution de résistance apparaît pour $e_{Au} \sim 15$ -20 Å mais, dans ce domaine d'épaisseurs, certaines couches

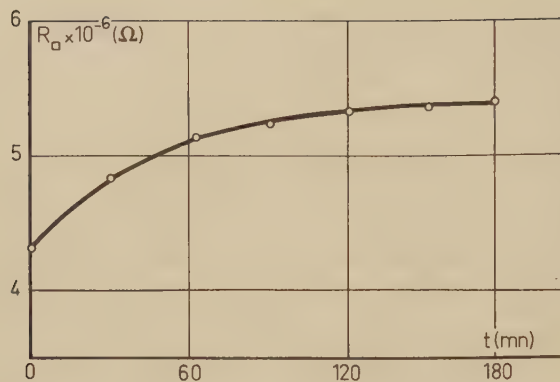


FIG. 11. — Evolution spontanée sous vide de la résistance d'une couche Au/Si/verre : $e_{Si} = 23 \text{ \AA}$ — $e_{Au} = 24 \text{ \AA}$.

commencent par présenter une diminution de résistance dans, disons, les trente premières minutes, mais ensuite leur résistance se met à croître légèrement, sans stabilisation à une valeur donnée. Par contre, pour $e_{Au} > 20 \text{ \AA}$, l'évolution spontanée a l'allure de la figure 12. On peut donc séparer l'intervalle 3-100 Å

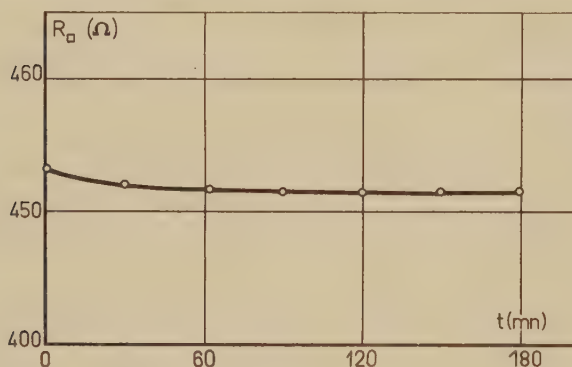


FIG. 12. — Evolution spontanée sous vide de la résistance d'une couche Au/Si/verre : $e_{Si} = 23 \text{ \AA}$ — $e_{Au} = 3,4 \text{ \AA}$.

pour les valeurs de e_{Au} en trois régions : une région A s'étendant jusqu'à 15 Å environ où l'évolution spontanée des couches Au/Si/verre est une augmentation lente; une région B de transition s'étendant de 15 à 20 Å; une région C au delà de 20 Å où la résistance diminue. Nous verrons plus loin que les limites de la zone de transition B dépendent de l'épaisseur de la sous-couche de silicium, les chiffres indiqués ici s'appliquent aux couches de la figure 8, pour lesquelles $e_{Si} \approx 20 \text{ \AA}$.

Pour simplifier l'exposé, nous désignerons par $[e_t]$ la zone de transition.

2.3. — Action de l'exposition à l'air

2.3.1. — *Exposition à l'air de la couche de silicium avant évaporation de l'or.* — Il s'agit là d'un point essentiel : toute exposition à l'air sec ou humide de la sous-couche de silicium atténue considérablement ou même fait disparaître complètement l'action favo-

nable de la sous-couche sur la conductibilité électrique. L'importance de cet effet dépend de la pression de l'air admis, de la durée de l'exposition ainsi que de l'épaisseur de la sous-couche. Nous reviendrons sur cette question au moment de l'étude en fonction de l'épaisseur du silicium.

2.3.2. — Exposition à l'air des couches Au/Si/verre.

— L'admission d'air humide au desséché par passage dans un piège à azote liquide provoque les effets suivants.

a) Couches telles que $e_{Au} < [e_t]$: croissance extrêmement rapide de $R_\square$ et disparition de toute conductibilité mesurable.

b) Couches telles que $e_{Au} = [e_t]$: croissance plus lente de $R_\square$, apparition d'un effet de tension et souvent instabilité de $R_\square$.

c) Couches telles que $e_{Au} > [e_t]$: décroissance assez rapide au début, lente ensuite de $R_\square$.

$[e_t]$ désigne une zone de transition pour les épaisseurs du même type que $[e_c]$: elle n'est pas parfaitement définie et sa limite supérieure est toujours plus grande que celle de $[e_c]$; $[e_t]$ dépend aussi de l'épaisseur de la couche de silicium.

La figure 13 montre ce qui se passe pour $e_{Si} \approx 18 \text{ \AA}$. Les effets observés sont presque totalement irréversibles : un pompage ultérieur ralentit considérablement l'évolution et, après un certain temps, la valeur de $R_\square$ se stabilise; on observe rarement une très légère diminution de $R_\square$ par pompage, et seulement sur des couches qui n'ont pas subi d'évolution importante (par exposition à une pression d'air faible par exemple).

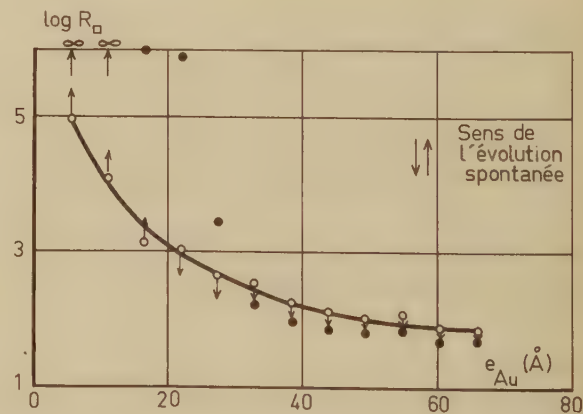


FIG. 13. — Action de l'exposition à l'air sur les couche Au/Si/verre ($e_{Si} \approx 18 \text{ \AA}$) pour différentes épaisseurs d'or.

○ : $R_\square$ 5 minutes après évaporation de l'or.

● : $R_\square$ 15 minutes après exposition à l'air ($p = 760 \text{ mm Hg}$).

2.4. — Couches Si/Au/verre

Nous avons voulu évaluer l'influence d'une couche de silicium d'épaisseur donnée déposée sur des couches d'or de différentes épaisseurs. La figure 14 montre la résistivité superficielle $R_\square$ d'une série de couches d'or d'épaisseurs comprises entre 20 et 80 Å

avant et après l'évaporation d'une couche de silicium de 16 Å environ. On constate que l'évaporation du silicium augmente la conductibilité des dépôts d'or pour $e_{Au} < 60$ Å mais la diminue pour les épaisseurs supérieures; pour $e_{Au} < 30$ Å, elle donne naissance à une conductibilité mesurable, alors qu'avant on avait $R_{\square} = \infty$. La résistance propre d'une couche de silicium de 16 Å n'est pas mesurable et il est évident que la présence de l'or sur le support de verre joue un rôle dans ce cas. Nous avons représenté sur la figure 14 (courbe A) la résistivité superficielle des couches Au/Si/verre : la différence entre les deux types de couches est considérable surtout aux faibles épaisseurs.

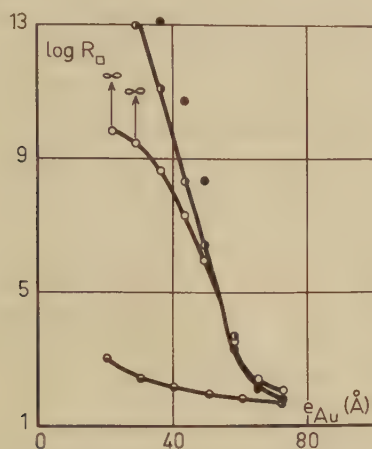


FIG. 14. — Effet de l'évaporation d'une couche de silicium ($e_{Si} \sim 16$ Å) sur des couches d'or de différentes épaisseurs déposées directement sur verre MO.

- : $R_{\square}$ après évaporation de l'or.
- : $R_{\square}$ après évaporation du silicium sur l'or.
- : $R_{\square}$ après entrée d'air.
- : valeurs de $R_{\square}$ pour des couches Au/Si/verre.

L'action de l'air sur les couches Si/Au/verre est particulièrement intéressante : en-dessous d'une certaine épaisseur d'or (50 Å environ), elle se traduit par une augmentation très importante des résistances et certaines cessent d'être mesurables alors que, sur verre, elles l'étaient. Au-dessus de cette épaisseur, la résistance des couches diminue, comme dans le cas $e_{Au} > [e'_t]$ des couches Au/Si/verre.

2.5. Influence de l'épaisseur de la sous-couche de silicium

Nous avons déjà constaté que nous pouvions diminuer l'épaisseur du silicium jusqu'à 20 Å sans que la conductibilité initiale des couches Au/Si/verre en soit modifiée. Nous étions ainsi conduit à étudier ce qui se passait aux épaisseurs inférieures à 20 Å, puis aux très faibles épaisseurs ($e_{Si} < 5$ Å). Nous avons donc utilisé pour cela le dispositif à 12 supports précédemment décrit : nous évaporons ainsi 12 sous-couches de silicium d'épaisseurs différentes qui recevaient ensuite toutes la même épaisseur d'or. Nous

avons adopté pour l'or une vitesse de dépôt de 20 Å/mn, à une distance de l'évaporateur de 10 cm et pour le silicium une vitesse de 60 Å/mn environ; mais, dans les expériences où les épaisseurs de silicium étaient comprises entre 0 et 5 Å, nous avons été obligé, pour obtenir des temps d'évaporation qui ne fussent pas trop brefs, d'adopter un taux de 20 Å/mn. Même ainsi, la précision sur les très faibles épaisseurs ($e_{Si} < 1$ Å) reste médiocre. L'évaporation de l'or avait lieu moins de deux minutes après celle du silicium, l'échauffement des supports au cours de l'évaporation du silicium étant négligeable. Nous mesurons les résistances dans les cinq minutes qui suivaient l'évaporation de l'or. Nous présentons sur les figures 15 et 16 un réseau de courbes $\log \rho_a = f(e_{Si})$, chaque courbe correspondant à une même épaisseur massique d'or. La forme de ces courbes est particulièrement intéressante : elles présentent toutes une région de forte pente puis s'incurvent pour donner un palier horizontal, le début de ce palier horizontal se déplace vers les faibles épaisseurs de silicium au fur et à mesure que l'épaisseur d'or augmente. La

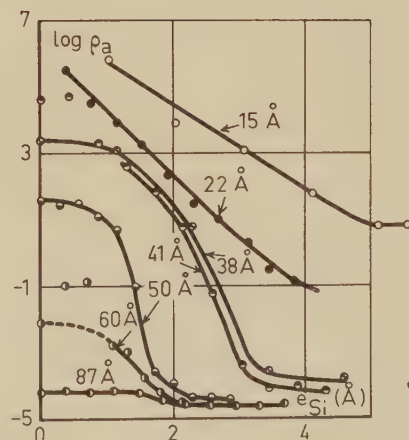
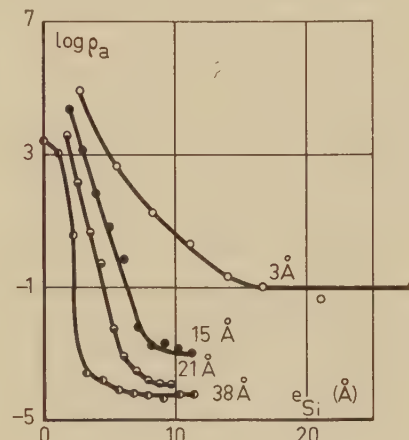


FIG. 15 et 16. — Résistivité apparente ρ_a des couches d'or en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de silicium. Chaque courbe correspond à une même épaisseur d'or indiquée sur les figures.

constante cristalline du silicium est 5,417 Å. On voit donc que, pour $e_{Au} < 20$ Å (couches d'or qui, sur verre nu, ne donneraient pas de conductibilité mesurable), il faut plus de deux couches atomiques de silicium pour observer le palier; une seule couche suffit pour $e_{Au} \sim 40$ Å et, pour $e_{Au} > 40$ Å, le palier apparaît pour moins d'une couche atomique de silicium, en même temps que l'effet de la sous-couche s'atténue. Notons que, toutes les conditions d'obtention des couches : vide, vitesses d'évaporation, distances, angles d'incidence des atomes évaporés, intervalle de temps entre les évaporations de l'or et du silicium restant fixes, nous constatons une bonne reproductibilité des résultats que nous présentons, sauf pour $e_{Si} < 1$ Å où les courbes sont parfois très irrégulières, les valeurs de $R_{\square}$ pouvant même être supérieures à la valeur

obtenue sur verre nu. Ce qui est remarquable par ailleurs, c'est que l'effet de la sous-couche de silicium se manifeste pour des épaisseurs aussi faibles; en particulier, on constate sur la figure 15 qu'une conductibilité notable ($R_{\square} = 3,3 \cdot 10^{12} \Omega$) apparaît pour $e_{Si} \sim 3$ Å et $e_{Au} \sim 3$ Å, c'est-à-dire moins d'une couche atomique de chacun des matériaux.

Les figures 17 et 18 illustrent le comportement des couches sous l'effet de l'exposition à l'air. Nous n'avons pas noté de différence essentielle entre l'air normal et l'air desséché par passage dans un piège à azote liquide et les résultats qualitatifs que nous présentons semblent valables pour les deux cas. Les couches se comportent de trois façons différentes :

a) pour $e_{Au} > \sim 70$ Å (domaine des couches d'or « continues »), la résistance de toutes les couches diminue quelle que soit e_{Si} ;

b) pour $e_{Au} < \sim 25$ Å, la résistance de toutes les couches augmente quelle que soit e_{Si} ;

c) pour $\sim 25 \text{ Å} < e_{Au} < \sim 70 \text{ Å}$, la résistance augmente si $e_{Si} < a$ et diminue si $e_{Si} > a$, la limite a se situant entre 1 et 3 Å c'est-à-dire dans la zone où la courbe $\log \rho_a = f(e_{Si})$ présente une pente importante.

Ces variations ont le caractère irréversible déjà signalé. Par ailleurs, aux très faibles épaisseurs d'or ($e_{Au} < 10$ Å) il y a disparition presque immédiate de toute conductibilité mesurable et ce, d'autant plus brutalement que e_{Si} est plus faible.

Dans le cadre de cette étude en fonction de l'épaisseur du silicium, nous présentons sur la figure 19 la comparaison entre la conductibilité sur sous-couches

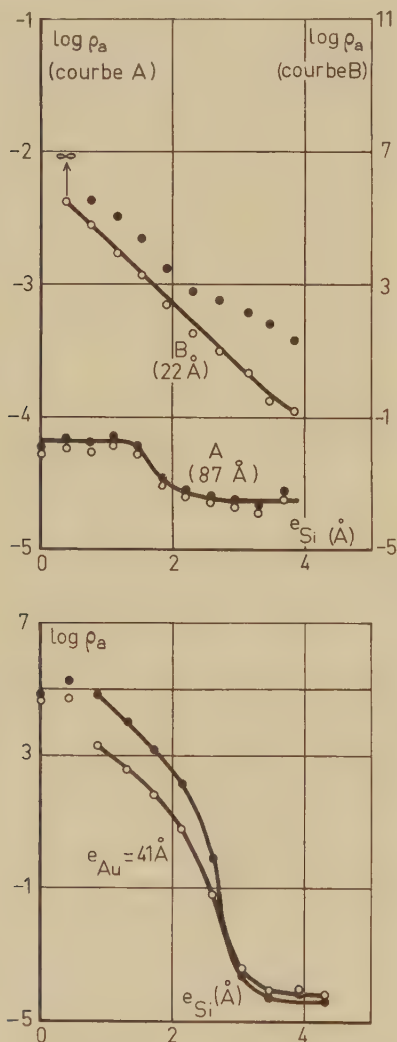


FIG. 17 et 18. — Effet de l'exposition à l'air sur les couches Au/Si/verre, suivant l'épaisseur de la sous-couche de silicium.

○ : $R_{\square}$ après évaporation de l'or.
● : $R_{\square}$ 10 minutes après l'entrée d'air.
(les épaisseurs d'or sont indiquées entre parenthèses).

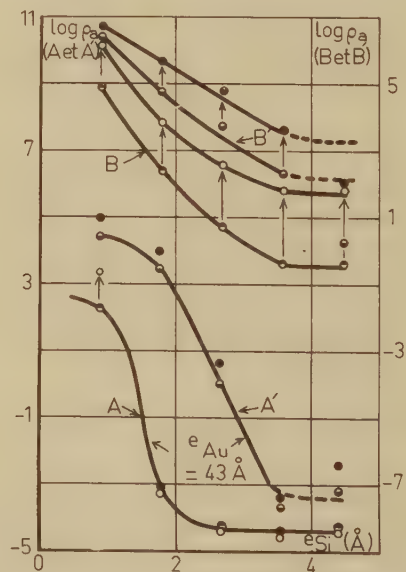


FIG. 19. — Effet de l'exposition à l'air de la sous-couche de silicium avant l'évaporation de l'or :

courbes A et A' : $e_{Au} = 43$ Å
courbes B et B' : $e_{Au} = 20$ Å
A' et B' correspondent à des sous-couches de silicium exposées à l'air pendant 15 minutes.
● ○ : valeurs de $R_{\square}$ 15 minutes après entrée d'air.

non exposées à l'air (courbe A : $e_{\text{Au}} = 43 \text{ \AA}$, et courbe B : $e_{\text{Au}} = 20 \text{ \AA}$) et sur sous-couches exposées à l'air ($p \sim 1 \text{ atm}$) pendant 15 mn (courbe A' : $e_{\text{Au}} = 43 \text{ \AA}$ et courbe B' : $e_{\text{Au}} = 20 \text{ \AA}$), ainsi que l'effet d'une seconde exposition à l'air de 15 mn des deux séries de couches après l'évaporation de l'or. Comme on le constate, une exposition relativement courte diminue beaucoup l'effet de la sous-couche, sans le faire disparaître totalement. On note aussi, pour $e_{\text{Au}} = 43 \text{ \AA}$, la différence de comportement entre les courbes A et A' lors de la deuxième exposition à l'air. Enfin, pour $e_{\text{Au}} = 20 \text{ \AA}$, il semble que la courbe B tende, sous l'effet de la deuxième exposition à l'air, vers la courbe B' ce qui semblerait indiquer qu'il revient au même dans ce cas d'exposer la couche de silicium à l'air avant ou après l'évaporation de l'or. Il faut néanmoins remarquer que les valeurs obtenues après entrée d'air étaient difficiles à mesurer avec précision car les résistances continuaient à évoluer et il n'était pas possible de mesurer simultanément les six couches d'une série (la 6^e qui ne figure pas sur les courbes correspond à une forte épaisseur de silicium : $\sim 300 \text{ \AA}$); les points indiqués ne représentent pas tout à fait l'état électrique des couches juste 15 mn après l'entrée d'air.

2.6. — Action d'autres gaz que l'air sur les couches Au/Si/verre

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action sur nos couches de différents gaz purs tels que l'hydrogène ou les gaz de l'air (oxygène, azote, hélium et argon). En fait, une telle étude présente de sérieuses difficultés lorsque l'on opère dans une enceinte non dégazable, pompée en vide dynamique. Il est nécessaire en effet de diminuer ou d'arrêter totalement le pompage pendant l'admission du gaz; la pression partielle d'autres gaz, ceux de l'air en particulier, augmente alors pour différentes raisons (dégazage, fausses fuites, microfuites) et c'est cette pression partielle qui risque d'être responsable de l'évolution observée. On peut tourner en partie cette difficulté en opérant de plusieurs façons.

a) Ou bien admettre brutalement et jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique le gaz à étudier, le pompage ayant été préalablement supprimé.

b) Ou bien limiter, au moyen de la vanne secondaire, la vitesse de pompage, de sorte que la pression dans l'enceinte soit de l'ordre de 10^{-5} mmHg — lorsque l'enceinte a été pompée assez longtemps, cela correspond à une fermeture presque totale de la vanne —; observer l'évolution des résistances sous ce vide un peu détérioré, puis admettre le gaz à étudier jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-4} mmHg et observer son action. Par cette méthode, il n'est pas possible d'opérer sous des pressions plus élevées que 10^{-4} mmHg sans perturber le fonctionnement de la pompe secondaire par altération du vide d'épaulement.

c) Ou bien encore opérer en régime dynamique sous des pressions relativement élevées avec pompage par la pompe primaire.

En fait, aucune de ces méthodes n'est satisfaisante et nous donnons avec réserve les résultats qualitatifs qui semblent se dégager.

1° Aux pressions faibles, c'est-à-dire jusqu'à 10^{-4} mmHg , l'action de l'air lui-même est lente et d'autant plus sensible que la couche d'or est plus mince.

2° L'oxygène pur a une action semblable à celle de l'air mais plus énergique. La figure 20 montre l'évolution, sous une pression d'oxygène voisine de 1 mm de mercure, d'une couche Au/Si/verre : $e_{\text{Au}} \sim 4 \text{ \AA}$, $e_{\text{Si}} \sim 100 \text{ \AA}$.

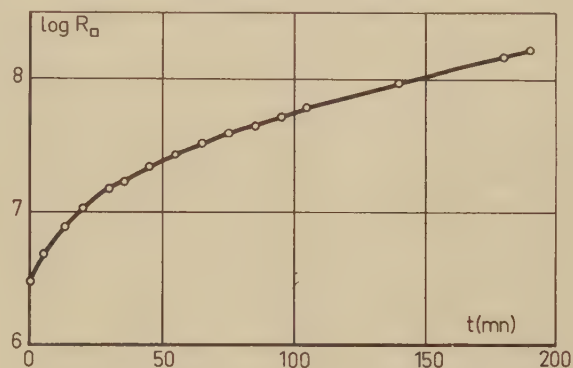


FIG. 20. — Evolution de la résistivité superficielle en présence d'oxygène :

$e_{\text{Si}} \sim 100 \text{ \AA}$; $e_{\text{Au}} \sim 4 \text{ \AA}$; $P_{\text{O}_2} \sim 1 \text{ mm Hg}$.

3° Il nous est plus difficile de conclure en ce qui concerne l'action des autres gaz : leur admission sous faible pression, dans les conditions b), ne donne pas une évolution différente de celle que l'on observe avec vanne presque fermée : cas de He, N₂ et Ar; H₂ semble accélérer un peu cette évolution. Sous forte pression par contre, dans les conditions a), nous enregistrons un effet important dans tous les cas.

L'extrême fragilité des couches Au/Si/verre aux faibles épaisseurs d'or ou de silicium, fragilité confirmée par les essais de traitement thermique, nous conduit à penser qu'une action mécanique peut n'être pas étrangère aux effets observés sous fortes pressions, l'équilibre des couches étant rompu par l'impact des molécules de gaz. Nous n'écartons pas non plus la possibilité d'une action catalytique d'impuretés provenant plus du dégazage ou des microfuites de l'enceinte que des gaz eux-mêmes, car nous partions de gaz purs et nous les admettions par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide. Nous ne concluons pas sur ce point : d'autres expériences seraient nécessaires sous un vide initial plus poussé et dans un bâti dégazable. Disons encore que, lorsque l'épaisseur de l'or dépasse $10 \text{ \AA}$ ($R_{\square} < 10^4 \Omega$), les couches évoluent peu sous faible pression, même en présence d'air ou d'oxygène; ce n'est que lorsque la pression devient supérieure à plusieurs dizaines de millimètres

de mercure que l'évolution de la résistance démarre assez brutalement. Nous avons vu, par contre, que pour les couches très minces ($e_{Au} < 5 \text{ \AA}$), l'évolution est sensible sous des pressions d'oxygène faibles et on peut invoquer un processus d'adsorption.

2.7. — Traitement thermique sous vide des couches Au/Si/verre

Nous avons effectué ce genre de traitement sur des couches du type 6 — électrodes d'or épaisses évaporées sur la couche de silicium — pour éviter l'apparition de l'effet de tension aux électrodes dont nous parlerons plus loin et qui fausserait les résultats. Nous étudions simultanément deux couches de même épaisseur d'or, mais d'épaisseurs de silicium respectivement voisines de 20 et 100 Å. Disons tout de suite que nous n'avons observé aucune différence significative, ni dans les valeurs des résistances ni dans le comportement, entre deux telles couches et ce que nous allons exposer s'applique aux deux épaisseurs de silicium. Nous nous sommes limité aux épaisseurs d'or allant jusqu'à 30 Å, car il nous semble que c'est là le domaine le plus intéressant. Après une évolution spontanée de 1 h 30 mn, nous élevions la température très progressivement de 1 °C par minute et nous notions la valeur de la résistance à des intervalles de température donnés. Le vide était, tout au cours du traitement, meilleur que $1,5 \cdot 10^{-6}$ mmHg; au refroidissement nous observions la même progressivité.

La figure 21 résume le comportement de $R_{\square}$ pour différentes épaisseurs d'or; les points essentiels sont les suivants.

1° Pour $e_{Au} < 25 \text{ \AA}$, la résistance diminue toujours lorsque T croît, que l'évolution spontanée se traduise par une augmentation ou une diminution de $R_{\square}$; la courbe $R_{\square} = f(T)$ n'est ni linéaire ni réversible.

2° Pour $e_{Au} < 15 \text{ \AA}$ environ, la courbe $R_{\square} = f(T)$ présente entre 100 et 120 °C un minimum plus ou moins accusé; si l'on dépasse ce minimum, $R_{\square}$ se met à croître très rapidement et, pour les couches les plus minces ($e_{Au} < 5 \text{ \AA}$) la poursuite du chauffage entraîne la disparition de la conductibilité électrique. Le rapport $\frac{R_{\square \text{ min.}}}{R_{\square \text{ max.}}}$ est compris entre $\frac{75}{100}$ et $\frac{90}{100}$.

3° Pour $e_{Au} > 15 \text{ \AA}$, on observe, aux températures supérieures à 120 °C, ou bien un minimum peu accusé suivi d'une croissance de $R_{\square}$ sans caractère brutal, ou bien l'apparition d'une instabilité de $R_{\square}$.

4° Au refroidissement, $R_{\square}$ varie linéairement de 100 à 20 °C pour $e_{Au} > 5 \text{ \AA}$; pour les épaisseurs inférieures, la courbe s'incurve déjà nettement vers le haut. Le tableau I montre la variation avec l'épaisseur du coefficient de température $\alpha = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ que

l'on déduit de la courbe de refroidissement dans le domaine 40-100 °C; la valeur de $R_{\square}$ indiquée est la

TABEAU I

$e_{Au} (\text{\AA})$	3,6	5,2	9	20	20	35
$\alpha_{40-100 \text{ °C}}$	$-5 \cdot 10^{-3}$	$-3,2 \cdot 10^{-3}$	$-5,3 \cdot 10^{-4}$	$-9,2 \cdot 10^{-5}$	$+1,2 \cdot 10^{-5}$	$+8,5 \cdot 10^{-4}$
$R_{\square} (\Omega)$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^3$	736	603	112

valeur après refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Nous ferons ici une remarque d'ordre général : si l'on admet que la structure d'une couche est d'autant plus organisée que sa conductibilité électrique à une température donnée est plus grande, l'examen des courbes de la figure 21 nous permet de tirer certaines conclusions à ce sujet; il suffit de considérer le signe du coefficient de température et le sens de la courbure de $R_{\square} = f(T)$ au cours du chauffage. Sur une couche telle que celle de la courbe I, la température devrait, en l'absence de modifications de structure, provoquer une diminution de résistance dont l'allure serait voisine — du moins le supposons-nous — de celle de la courbe au refroidissement; en fait, la résistance diminue moins que ne le voudrait le seul effet du coefficient de température, ce qui signifie que les réarrangements structuraux qui s'effectuent dans la couche tendent à diminuer la conductibilité électrique. La couche n'est donc pas stable vis-à-vis de la température. Une courbe telle que II

révèle un domaine de température où l'évolution est favorable — courbure vers le bas — suivi d'un domaine défavorable. Par contre, dans les cas III et

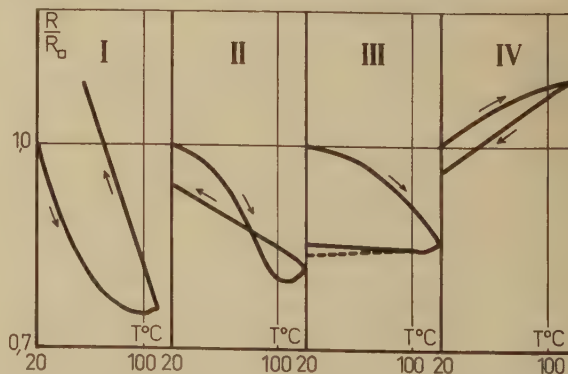


FIG. 21. — Effet du traitement thermique sous vide des couches Au/Si/verre dans le domaine de température 20 à 120 °C

I : $e_{Au} \sim 5 \text{ \AA}$; II : $e_{Au} \sim 10 \text{ \AA}$;
III : $e_{Au} \sim 20 \text{ \AA}$; IV : $e_{Au} \sim 30 \text{ \AA}$.

IV et évidemment dans le domaine 10-120 °C, l'évolution est toujours favorable. Cette discussion met en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche d'or sur la stabilité de R vis-à-vis de la température, influence qui est à mettre en parallèle avec ce que nous avons observé à propos de l'évolution spontanée et de l'action des gaz.

2.8. — Etude à basses températures des couches Au/Si/verre

L'impossibilité d'exposer les couches à l'air et de les sceller sous ampoule vidée pour les étudier par la suite constituait un obstacle, car l'étude à basses températures devait se faire dans l'enceinte à vide où les couches avaient été fabriquées. Néanmoins, il était important d'étudier le comportement des couches dans un domaine de température assez vaste et situé en-dessous de la température de fabrication. En effet, les traitements thermiques aux températures supérieures se traduisaient par des variations irréversibles et ne pouvaient pas dépasser 120 °C. Ils semblaient mettre en évidence une stabilité relativement bonne aux températures inférieures à la température maximale atteinte par les couches; on pouvait donc espérer — mis à part l'effet accru de l'adsorption des gaz — une réversibilité meilleure à basses températures et la possibilité d'étudier les couches dans leur état initial ou du moins après l'évolution spontanée des trente premières minutes. Nous avons fait réaliser une platine munie d'un piège (fig. 22); sur ce piège est soudée une semelle en acier inoxydable percée de trous taraudés permettant la fixation des pièces à refroidir. Nos premières expériences ont été



FIG. 22. — Piège à azote liquide et support à refroidir.

effectuées jusqu'à une température voisine de celle de l'azote liquide. Pour obtenir des températures intermédiaires autres que celles des points fixes traditionnels, nous avons utilisé l'artifice suivant : la couche était déposée sur un support de verre MO, muni d'électrodes de platine et des fils d'arrivée de courant, mais en outre un thermocouple chromel P-alumel était enrobé dans le support; ce support était collé au moyen d'araldite B polymérisée à 180 °C sur une plaquette d'aluminium que l'on vissait sur la semelle du piège. On introduisait ainsi une résistance thermique appréciable entre la semelle du piège et le support, et, de ce fait, au refroidissement comme au réchauffement, nous obtenions une temporisation importante qui nous permettait de mesurer la valeur de la résistance lorsque la force électromotrice du couple atteignait des valeurs données. Nous avons choisi le couple chromel P-alumel parce qu'il s'enrobe facilement dans le verre MO; il a en outre une conductibilité thermique plus faible que le couple cuivre-constantan que l'on emploie plus couramment dans ce domaine de température; nous utilisons l'étalonnage du NBS [42], sans autre correction, la force électromotrice des couples que nous avons employés coïncidant avec la valeur de cet étalonnage à la température de l'azote liquide. Au refroidissement, la température minimale était atteinte en un temps de l'ordre de 20 à 30 mn; en contre-partie, l'apport de chaleur par rayonnement ou par conductibilité des fils maintenait cette température minimale de 7 à 15 °K au-dessus de la température d'ébullition de l'azote liquide, suivant la qualité du contact métallique entre la plaque d'aluminium et la semelle du piège.

Nous nous sommes limité à des sous-couches de silicium d'épaisseur comprise entre 20 et 25 Å et déposées à la température ambiante. L'impossibilité de déplacer les supports dans l'enceinte à vide avait deux conséquences.

1° Les évaporations se faisaient sous incidence légèrement oblique; angle par rapport à la verticale : 17° pour Au et 11° pour Si.

2° Nous ne pouvions, comme dans le cas du traitement thermique, évaporer des électrodes d'or épaisses, le rendement de l'évaporation à la distance où nous devions opérer (15 cm) étant faible et la réalisation du cache mobile nécessitée par cette opération étant très délicate.

L'emploi d'évaporateurs mobiles aurait résolu ces difficultés, mais s'avérait malaisé avec les sources à bombardement électronique utilisées. Il était nécessaire par ailleurs de délimiter la couche avec un cache fixe (en mica) pour éviter des contacts parasites avec la plaque d'aluminium par déposition des couches de silicium et d'or sur l'araldite. Nous avions donc des couches à électrodes du type 3, avec double contact platine-silicium-or au niveau des électrodes; comme nous le verrons plus loin, ce double contact présente en général un caractère ohmique tant que la couche n'a pas subi de variations irréversibles im-

portantes, ce qui est le cas dans la présente étude, sauf pour les couches évaporées sur support refroidi.

2.8.1. — *Couches d'or déposées sur sous-couche refroidie.* — La figure 23 montre la variation de $R_{\square}$, en fonction du temps d'évaporation de l'or, sur une sous-couche de silicium maintenue à 85 °K (mais préalablement déposée à 293 °K environ); la vitesse de déposition de l'or est de 16 Å/mn environ. Nous avons représenté sur la même figure les valeurs que l'on obtiendrait à épaisseurs d'or égales si la sous-couche de silicium était maintenue à 293 °K : la différence

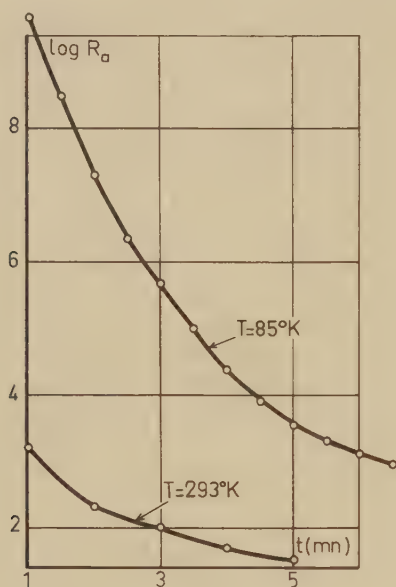


FIG. 23. — Variation de la résistivité superficielle en fonction du temps d'évaporation de l'or sur sous-couche de silicium ($e_{Si} \sim 20$ Å) refroidie à 85 °K : vitesse de déposition de l'or : 16 Å/minutes.

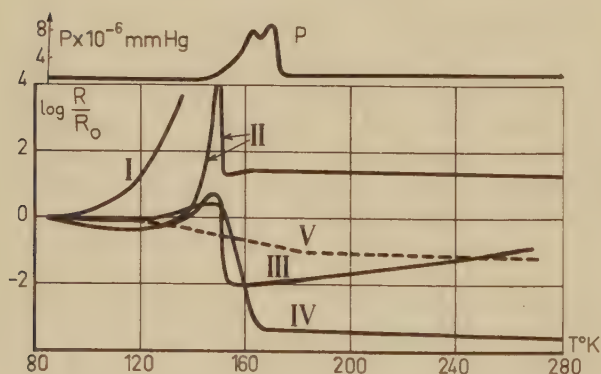


FIG. 24. — Comportement des couches Au/Si/verre (or condensé sur sous-couche refroidie) au cours du réchauffement :
 I : $e_{Au} < 20$ Å ; II : $e_{Au} = 25$ Å $R_0 = 1,4 \cdot 10^9 \Omega$
 III : $e_{Au} = 30$ Å $R_0 = 3,1 \cdot 10^7 \Omega$
 IV : $e_{Au} = 55$ Å $R_0 = 2,6 \cdot 10^5 \Omega$
 V : $e_{Au} = 110$ Å $R_0 = 702 \Omega$.

La courbe du haut représente la variation de la pression dans l'enceinte.

ne saurait être attribuée au coefficient de température des couches. L'effet de la sous-couche subsiste mais il est atténué : la diminution de la mobilité des atomes d'or incidents, la présence de gaz adsorbés sur le silicium et modifiant la liaison entre les deux matériaux, sont des causes probables de cette atténuation. Nous avons résumé sur la figure 24 ce qui se passe lorsque l'on réchauffe les couches précédentes jusqu'à la température ambiante. Le réchauffement était toujours conduit de la même façon : azote liquide chassé du piège, puis réchauffement naturel ; la température de 0 °C du support était ainsi atteinte au bout de 1 h 20 mn environ. Nous avons représenté sur la figure 24 la variation de la pression dans l'enceinte au cours de ce réchauffement, la pompe à diffusion étant continuellement en service (rappelons que la jauge se trouvait dans la partie supérieure de l'enceinte, à peu de distance du piège). Une remontée importante de pression se manifestait toujours entre 140 et 180 °K ; comme elle coïncidait avec le réchauffement du col du piège (fusion du givre extérieur), elle était due vraisemblablement à de la vapeur d'eau : cette partie de l'installation est en effet la première à se refroidir et à se réchauffer. Pour les couches d'épaisseur d'or inférieure à 20 Å ($R_{\square} > 10^9 \Omega$), le réchauffement amène une destruction brutale de la résistance (courbe I) ; par contre, pour les deux épaisseurs de 55 et 110 Å (courbes IV et V respectivement), la valeur finale de $R_{\square}$ à la température ambiante est sensiblement égale à celle que l'on aurait obtenue sur support non refroidi. Pour les autres épaisseurs représentées (courbe II : $e_{Au} = 25$ Å ; courbe III : $e_{Au} = 30$ Å), le phénomène est plus complexe car, alors que la résistance a amorcé une remontée brutale, cessant même parfois d'être mesurable (courbe II), une décroissance rapide s'opère qui coïncide avec la remontée de pression et ne semble pas sans rapport avec elle. Nous ne pouvons conclure sur ce point car nous n'avions pas la possibilité d'empêcher cette remontée de pression : il eût fallu disposer d'un deuxième piège placé près du premier et qui aurait absorbé ce dégazage.

2.8.2. — *Refroidissement des couches Au/Si/verre après leur formation à la température ambiante.* — Nous avons utilisé la technique du refroidissement temporisé pour trouver l'allure de la courbe $R = f(T)$ à différentes épaisseurs d'or, l'épaisseur du silicium restant toujours de l'ordre de 20 Å. Nous avons choisi comme caractéristiques les résultats concernant les épaisseurs d'or :

e_{Au}	2,8	4,7	8	17	35 Å
qui correspondent respectivement aux résistances :					
$R_{\square}^{293^\circ K}$	$1,43 \cdot 10^6$	$4,70 \cdot 10^4$	6850	740	140 Ω

Nous avons adopté deux représentations :

$$R_{\square} = f(T) \quad \text{et} \quad \log R_{\square} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

(T en °K) qui mettent en évidence deux comportements différents de la résistance de nos couches. Un

point important est la réversibilité presque parfaite de la variation de $R_{\square}$ dans le domaine 90-293 °K.

a) Aux très faibles épaisseurs d'or (figure 25 : $e_{Au} = 2,8 \text{ \AA}$) la courbe $\log R_{\square} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est sensiblement linéaire dans la plus grande partie du domaine de température; la pente de la partie linéaire correspond à une énergie d'activation de $\frac{5}{100} \text{ eV}$.

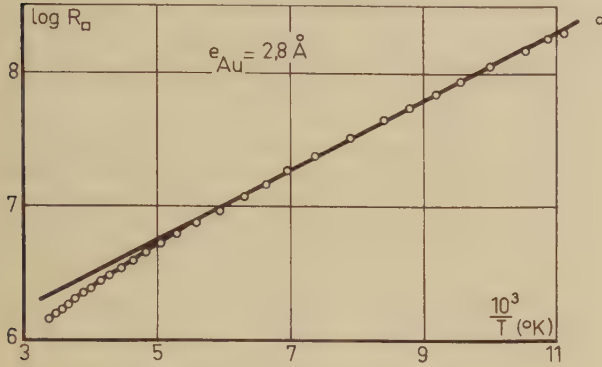


FIG. 25. — Variation de $\log R_{\square}$ en fonction de $\frac{1}{T}$: $e_{Au} = 2,8 \text{ \AA}$.

b) Aux plus grandes épaisseurs (figure 26 : $e_{Au} = 17 \text{ \AA}$ et figure 27 : $e_{Au} = 35 \text{ \AA}$), c'est la courbe $R_{\square} = f(T)$ qui est rigoureusement linéaire : le coefficient de température est $\alpha = -1,2 \cdot 10^{-4}$ pour $e_{Au} = 17 \text{ \AA}$ et $\alpha = +2,2 \cdot 10^{-4}$ pour $e_{Au} = 35 \text{ \AA}$. Ces deux couches ont ensuite été exposées à l'air pendant 20 mn, cette exposition entraînant une diminution très importante de résistance; après pompage, nous avons effectué une nouvelle série de mesures en fonction de T : courbes II des figures 26 et 27. Dans les deux cas, la courbe $R_{\square} = f(T)$ reste linéaire et réversible, mais le coefficient de température a subi une variation importante; pour $e_{Au} = 17 \text{ \AA}$ ce coefficient a changé de signe.

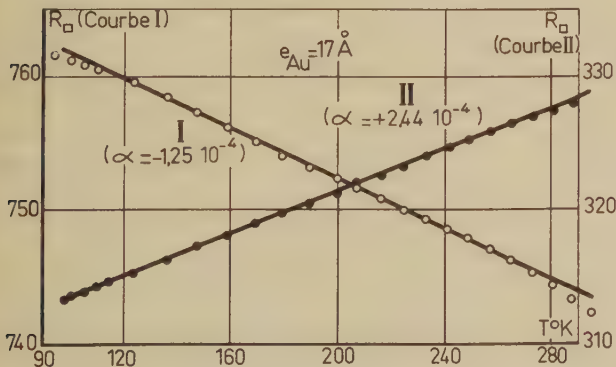


FIG. 26. — Variation de $R_{\square}$ en fonction de T : $e_{Au} = 17 \text{ \AA}$.
I : avant exposition à l'air.
II : après exposition à l'air.

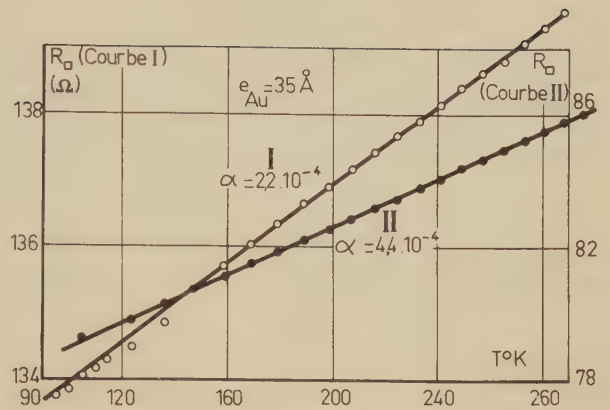


FIG. 27. — Variation de $R_{\square}$ en fonction de T : $e_{Au} = 35 \text{ \AA}$.

c) Aux épaisseurs intermédiaires (figure 28 : $e_{Au} = 4,7 \text{ \AA}$ et figure 29 : $e_{Au} = 8 \text{ \AA}$), nous avons, pour $T > 200 \text{ °K}$ environ, une variation linéaire de $R_{\square}$ en fonction de T et pour $T < 140 \text{ °K}$ environ, une variation linéaire de $\log R$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La pente de la partie rectiligne de $\log R_{\square} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ diminue quand e_{Au} croît.

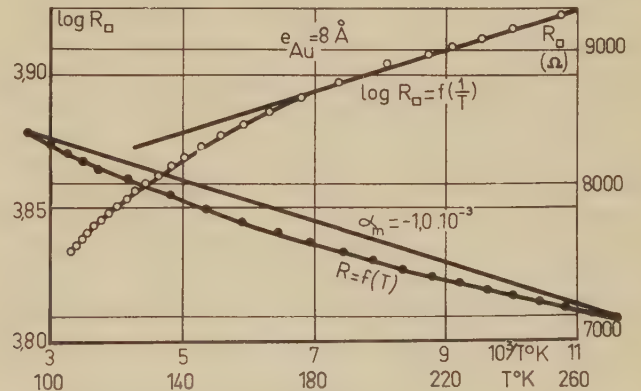
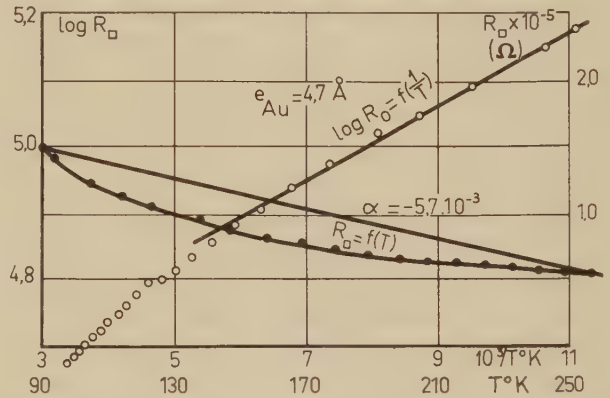


FIG. 28 et 29. — Double représentation :

$$\log R_{\square} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

et $R_{\square} = f(T)$ aux épaisseurs d'or intermédiaires.

TABLEAU II

e_{Au} (Å)	2,8	4,7	5,2	8
pente (eV)	$\frac{5}{100}$	$\frac{1,1}{100}$	$\frac{3}{1\ 000}$	$\frac{1,5}{1\ 000}$

Il aurait été souhaitable évidemment, pour conclure avec plus de certitude à cette forme de variation en $\frac{1}{T}$, de prolonger le domaine vers des températures plus basses.

3. — Propriétés diverses des couches Au/Si/verre

3.1. — Phénomène d'adhérence des dépôts d'or sur silicium évaporé

Les couches d'or déposées par vaporisation thermique sur verre présentent une adhérence médiocre [43] ; nous avons constaté, par contre, que, par pulvérisation cathodique dans l'air, on obtenait parfois une très bonne adhérence ; peut-être s'agit-il là d'un processus de pulvérisation réactive [44] ? Nous avons déposé par évaporation thermique une couche épaisse d'or (plusieurs milliers d'angströms) sur une plaque de verre recouverte d'un dépôt de silicium d'épaisseur variable, l'épaisseur maximale au centre de la plaque étant de l'ordre de 500 Å ; ce dépôt de silicium n'avait pas été exposé à l'air. Lorsque nous avons sorti la plaque à l'air, la couche d'or présentait une très bonne adhérence : il était impossible de l'enlever en frottant énergiquement avec un tampon de coton. Après un quart d'heure d'exposition à l'air, le dépôt d'or s'enlevait facilement sur les bords, là où le silicium et l'or sont plus minces ; au fur et à mesure que l'exposition à l'air se prolongeait, la zone de faible adhérence progressait et, après quelques heures, gagnait toute la surface. Cette expérience simple tendrait à prouver qu'il existe entre l'or et le silicium évaporés des forces de liaison importantes que l'exposition à l'air suffirait à détruire. Dans le cas d'une couche d'or aussi épaisse, l'action de l'air à l'interface Au-Si s'opère vraisemblablement par diffusion dans les porosités de la couche d'or et l'on s'explique ainsi, d'une part, que l'effet soit assez lent et, d'autre part, qu'il commence à se manifester sur les bords de la plaque où l'épaisseur des matériaux est plus faible. Cet effet mécanique présente une analogie avec l'effet électrique et il y a là un phénomène qui semble général : une sous-couche active agit dans le même sens sur l'adhérence et sur la conductibilité électrique [19].

3.2. — Aspect en transmission des couches Au/Si/verre

La couleur en transmission d'un dépôt d'or sur verre varie avec l'épaisseur [45, 46]. Nous avons constaté, dans nos expériences à épaisseur d'or constante

sur épaisseurs de silicium variables, que la sous-couche de silicium modifiait considérablement l'aspect du dépôt d'or et que cette modification dépendait de l'épaisseur du silicium. Nous donnons ici quelques exemples caractéristiques.

a) Couches d'or de même épaisseur 25 Å sur des couches de silicium dont les épaisseurs varient de 0 à 10 Å par bonds de 0,9 Å : sur verre nu la teinte est un bleu très pâle, la couleur s'atténue jusqu'à $e_{Si} \sim 4,5$ Å et, pour $e_{Si} > 4,5$ Å, le support est quasi-transparent.

b) Pour une épaisseur d'or de 34 Å, la teinte est un bleu-vert pâle ($e_{Si} < 2$ Å), puis un bleu pâle ($e_{Si} \sim 3,6$ Å) ; pour $e_{Si} = 4,5$ Å, il subsiste une légère teinte bleutée et aux épaisseurs supérieures, on observe un jaune-gris très pâle.

c) Pour des couches d'or de même épaisseur 87 Å sur des couches de silicium dont l'épaisseur varie de 0 à 4 Å par bonds de 0,4 Å, la coloration verte initiale change pour $e_{Si} = 2$ Å et se transforme progressivement en une teinte jaune-gris pâle avec légère teinte verte.

Sous ces épaisseurs, la couche de silicium n'est pratiquement pas visible.

De ces trois exemples, nous retiendrons que l'effet de la sous-couche commence à se manifester à partir de 2 Å et lorsque le silicium atteint une couche atomique, la coloration propre de l'or sous l'épaisseur considérée disparaît presque totalement, même lorsque l'épaisseur d'or est aussi importante que 90 Å. Aux très faibles épaisseurs : $e_{Si} < 10$ Å et $e_{Au} < 10$ Å, il n'est pas possible de déceler la présence des couches sur les supports par simple examen visuel.

Un tel phénomène a déjà été observé avec d'autres sous-couches [19, 44] et ces différences de teinte sont généralement attribuées à des différences dans les dimensions des grains du métal, une couche d'or homogène et uniforme devant donner théoriquement une teinte jaune pâle en transmission [19].

3.3. — Effets photoélectriques dans les couches Au/Si/verre

L'existence possible de barrières métal-semiconducteur dans ces couches complexes nous a conduit à rechercher si les couches présentaient ou non des effets photoélectriques. Nous n'avons trouvé aucun effet sensible dans le visible ; nous avons utilisé alors une lampe à vapeur de mercure en quartz qui donne un spectre de raies dans le proche ultra-violet. Nous opérons en éclairage total, la couche étant éclairée à travers une fenêtre de fluorine. Pour les mesures, nous employons l'électromètre Brown convenablement adapté et l'Iso-R-mètre Lemouzy utilisé en millivoltmètre à haute résistance d'entrée ($10^{16} \Omega$). Nos premières expériences ont porté sur des couches à électrodes de platine, disposition 3, c'est-à-dire avec le silicium interposé entre le platine de l'électrode et la couche d'or, couches que nous désignerons sous le vocable « couches 3 ». Les couches 3 après leur formation ne présentent aucun effet photoélectrique

dans les conditions d'éclairement précédentes. Il n'en est plus de même lorsque, par exposition à l'air, elles ont subi une variation importante de résistance: nous avons alors simultanément effet photoconducteur, effet photovoltaïque et effet de tension. L'interprétation des enregistrements de l'électromètre ne permet pas de séparer les trois phénomènes, comme le montre l'étude théorique des circuits de l'appareil, mais l'effet photovoltaïque, particulièrement intense lorsque l'éclairement de la couche n'est pas uniforme, peut être mesuré en circuit ouvert au moyen de l'appareil Lemouzy. Si l'on suppose alors que la tension photovoltaïque reste la même lorsqu'une très faible tension — ici 20 et 150 mV — est appliquée à la couche, on peut déduire des enregistrements de l'électromètre les valeurs de la résistance avec et sans éclairement: la différence entre les deux valeurs est de l'ordre de grandeur de la précision des mesures (2 à 5 %) et nous pouvons seulement dire que le phénomène de photoconductibilité, s'il existe, reste faible dans les conditions où nous opérons. Quant à l'effet photovoltaïque, si l'on limite la zone éclairée de la couche au moyen d'un cache étroit et si l'on déplace ce cache, on observe facilement qu'il prend naissance dans une bande étroite au niveau de l'électrode de platine. L'éclairement du reste de la couche, à l'exclusion des frontières des électrodes, semble avoir très peu d'effet — quelques 0,1 mV — alors qu'au niveau des électrodes on obtient parfois des valeurs supérieures à 100 mV. Remarquons enfin que cette tension photovoltaïque est d'autant plus grande que l'effet de tension est plus intense. Cette observation faite sur les couches 3 a des conséquences importantes pour l'étude de l'effet de tension dont nous parlerons plus loin.

3.4. — Effet de tension des couches Au/Si/verre

Les écarts par rapport à la loi d'Ohm des couches métalliques minces sont en général très faibles à la température ordinaire, sauf dans le cas de métaux oxydables comme l'argent et l'aluminium [47, 48], du silicium [37], du carbone [49] ou, sous certaines conditions, des couches complexes de métal et de diélectrique évaporés simultanément [6]. Par contre, ils deviennent notables à basse ou très basse température et suivent alors assez bien la loi $\log R = Cte - a F^{1/2}$ qui traduit l'effet Schotthy dans les barrières intergranulaires [5].

En ce qui concerne les couches Au/Si/verre, on observe à la température ordinaire les phénomènes suivants.

1°) Après évolution spontanée sous vide et avant toute variation importante et irréversible de leur résistance, les couches Au/Si/verre, à quelques rares exceptions près, suivent la loi d'Ohm, quel que soit le type d'électrode utilisé.

2°) Par contre, si la résistance a subi une variation irréversible soit par chauffage, soit par application de tensions élevées, soit par action des gaz (air et oxygène en particulier), il apparaît alors de très gros

écarts par rapport à la loi d'Ohm, surtout pour les couches les plus minces: $e_{Au} < 10 \text{ \AA}$. La figure 30 montre l'apparition et l'accentuation de cet effet dans une couche 3 (électrodes de platine) correspondant à $e_{Au} \sim 3 \text{ \AA}$: courbe I après chauffage jusqu'à 100 °C; courbe II après exposition prolongée à un vide de l'ordre de 10^{-1} mm Hg .

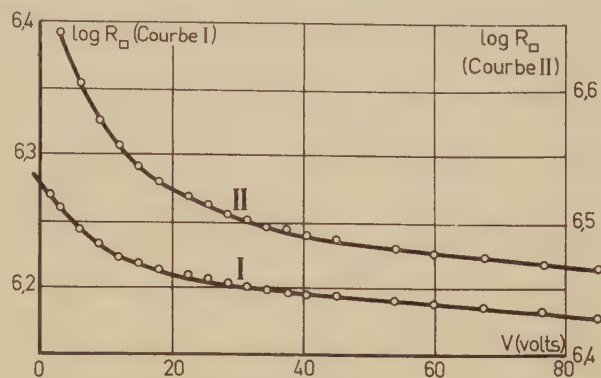


FIG. 30. — Effet de tension d'une couche Au/Si/verre à électrodes de type 3 :

I : après chauffage jusqu'à 100 °C ;

II : après exposition prolongée à l'air ($\rho \sim 10^{-1} \text{ mm Hg}$).

Mais les observations faites à propos des effets photovoltaïques nous ont amené à penser que cet effet de tension prenait naissance lui aussi au niveau des électrodes et nous avons repris nos expériences avec les différents types d'électrodes représentés sur la figure 5, en particulier les types 3 (électrodes de platine), 4 (électrodes d'argent), 5 (électrodes d'or évaporées avant le silicium) et 6 (électrodes d'or évaporées sur le silicium). Nous avons fait les mesures sur des couches ayant subi une variation de résistance du même ordre de grandeur, par exemple de $\sim 10^4$ à $\sim 10^6 \Omega$. On constate alors que l'effet de tension se manifeste dans l'ordre d'importance décroissante 4, 3, 5 et 6 (fig. 31). En particulier, pour les couches 6, il est très

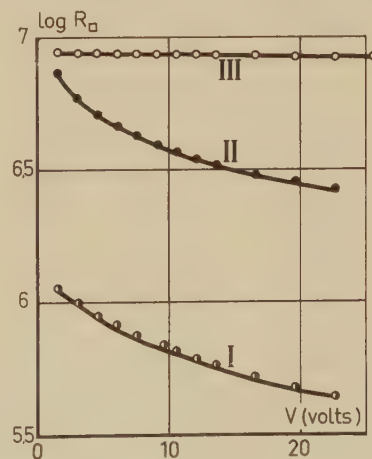


FIG. 31. — Courbes $\log R_{\square} = f(V)$ pour différents types

I : électrodes de platine (type 3),

II : électrodes d'argent (type 4),

III : électrodes d'or évaporées (type 5).

faible et n'apparaît que pour des couches d'or relativement épaisses, plus de $10 \text{ \AA}$ ($R \sim 3.10^3 \Omega$), mais dans ce cas il faut une exposition prolongée à l'air pour que, la résistance ayant assez évolué, l'effet de tension devienne sensible. La figure 32 montre l'allure de cet effet pour une couche d'épaisseur d'or de $11 \text{ \AA}$ et dont la résistance est passée de $3,28.10^3$ à $5,36.10^6 \Omega$ (sous $1,5 \text{ V}$) : l'effet de tension, comme on le constate, est relativement faible.

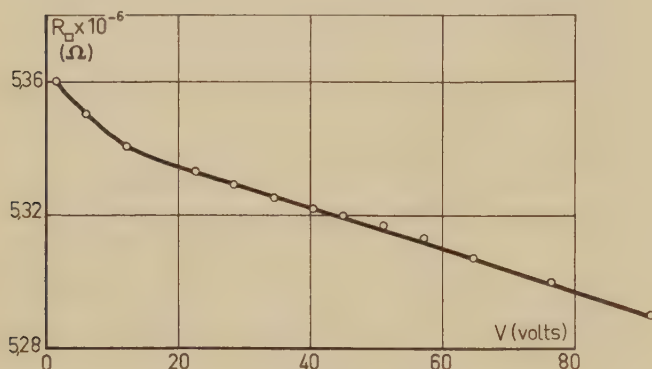


FIG. 32. — Effet de tension d'une couche à électrodes d'or évaporées par-dessus le silicium.

4. — Etude plus directe du contact or-silicium obtenu par évaporation sous vide

Nous avons essayé d'abord de réaliser ce contact sous la forme M-Sc-M en interposant une couche épaisse de silicium (de 1000 à $6000 \text{ \AA}$) entre deux couches d'or (épaisseur $\sim 250 \text{ \AA}$), mais l'emploi d'une source de silicium peu étendue telle que la nôtre ne permet pas d'obtenir une couche exempte de trous et la couche de silicium n'isole pas les deux électrodes d'or : on obtient une résistance très faible ($\sim 4 \Omega$) et parfaitement ohmique. Comme nous voulions conserver les mêmes conditions d'évaporation que pour les couches minces, nous avons utilisé la technique suivante : elle consiste à tendre contre le support de verre un fil de quartz extrêmement fin et à évaporer une couche d'or épaisse; le fil de quartz est alors cassé sous vide et l'on évapore ensuite une couche épaisse de silicium à la fois sur la lacune ainsi obtenue et sur les électrodes. La largeur de la lacune, évaluée au moyen d'un microscope pourvu d'un oculaire micrométrique, était de 4 à 10μ suivant le fil utilisé; la lacune ainsi observée est à bords nets et bien séparés. Néanmoins elle présente une conductibilité non négligeable, que le fil de quartz soit en place ou non : la résistance mesurée est instable et peut présenter des valeurs aussi faibles que quelques dizaines d'ohms. Il faut donc admettre qu'il existe entre les deux électrodes d'or des « ponts » non visibles au microscope (grandissement 100), formés par la migration de l'or sur le support de verre; une telle migration a été mise en évidence pour d'autres matériaux, le cadmium par exemple [50]. La source d'or

a un diamètre de 2 mm et est placée à 60 mm du support : la zone de pénombre est donc extrêmement réduite. L'évaporation s'effectue sous un vide meilleur que 5.10^{-6} mm Hg ; la diffusion par les molécules de gaz résiduels est donc inexistante sauf peut-être au voisinage du support où le dégazage par l'impact des atomes d'or peut créer une « peau gazeuse » qui diffuserait une partie des atomes d'or. Quel que soit le mécanisme, migration ou diffusion, ou les deux, nous constatons qu'il y a du métal dans la lacune, ce qui se traduit par une certaine conductibilité, instable et tendant à augmenter après l'évaporation de l'or.

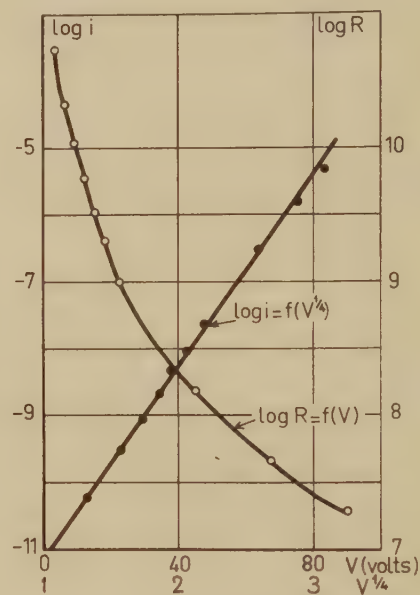


FIG. 33. — Courbes $\log R = f(V)$ et $\log i = f(V^{1/4})$ pour un « contact » évaporé.

L'évaporation du silicium sur la lacune provoque la disparition presque instantanée de cette conductibilité; quand on poursuit l'évaporation, la conductibilité réapparaît, la résistance finale obtenue étant beaucoup plus élevée qu'avant l'évaporation du silicium ($7,95.10^8 \Omega$ sous $1,5 \text{ V}$ au lieu de 52Ω pour le « contact » de la figure 34). Par ailleurs, la résistance finale dépend beaucoup de la tension de mesure comme le montre la figure 33. Pour certains « contacts », nous avons observé un phénomène de claquage lorsque la tension appliquée dépassait une certaine valeur, la résistance sous $1,5 \text{ V}$ étant plus faible après ce claquage (fig. 34). Dans un cas, la couche a été détruite sous 90 V , une étincelle glissante s'étant produite.

Dans un tel « contact », le silicium pourrait introduire par lui-même une résistance en série avec les résistances de contact qui peut être de l'ordre de grandeur de la résistance mesurée. On pourrait donc penser que la résistance mesurée n'est autre que celle du silicium; deux raisons nous inclinent à penser le contraire.

1°) Nous n'avons jamais observé d'effet de ten-

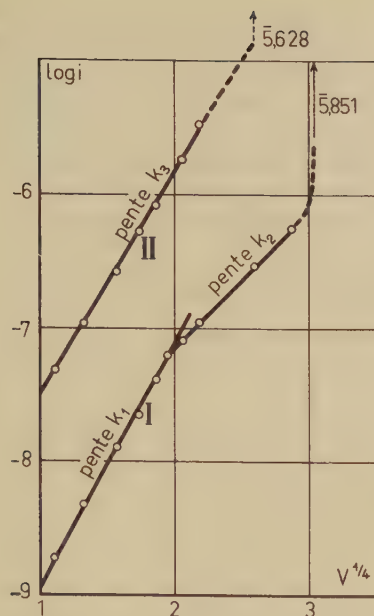


Fig. 34. — Courbes $\log i = f(V^{1/4})$ d'un « contact évaporé ».
I : phénomène de rupture de pente et de « claquage ».
II : variation obtenue par la suite.

sion important avec des couches de silicium dont les électrodes étaient nettement séparées ($\frac{\Delta R}{R} < 4\%$ dans le domaine 25 à 1 000 V/cm).

2°) La poursuite de l'évaporation au-delà d'une certaine épaisseur ne provoque plus de diminution sensible de résistance, alors que, si la résistance était due au silicium, on devrait observer une diminution continue avec la croissance de l'épaisseur du silicium, la température du support se stabilisant dans les premières minutes de l'évaporation à une valeur qui dépend de la distance à la source et de la vitesse d'évaporation (une augmentation, seule possible, de cette température tendrait d'ailleurs à faire décroître la résistance).

Il semble donc que l'on puisse attribuer la variation avec la tension que nous observons essentiellement à des contacts métal-semiconducteur. L'inconvénient du procédé est qu'il fournit un « contact » dont les caractéristiques géométriques sont mal définies. Il se peut que le silicium fasse la liaison entre deux agrégats métalliques qui soient en contact direct avec les électrodes, mais il est plus probable — et cela expliquerait le faible rôle de la résistance propre du silicium — que la conductibilité s'opère par des séries de contacts Au-Si-Au, par suite de la présence de grains d'or, isolés au milieu de la lacune. Nous n'avons évidemment aucun moyen de connaître le nombre de ces contacts élémentaires Au-Si-Au ; mais l'importance de l'effet de tension observé incline à penser que leur nombre, le long d'une ligne de courant, est relativement faible, la tension appliquée à chacun d'eux étant alors assez importante.

Ce que nous observons ici nous amène à faire une remarque à propos de l'effet de tension considérable constaté sur des couches de silicium à la température ordinaire par certains auteurs [37, 48] : la couche de silicium était évaporée sur une lacune de 1 à 10/100 de millimètre de large, créée sans doute par une action mécanique (rayure ? ce point n'étant pas précisé) dans une couche épaisse d'argent évaporée. Bien que la lacune ne présente aucune conductibilité décelable après sa création, on ne peut conclure à l'absence complète de grains de métal dans la lacune. La couche obtenue ensuite comporterait un certain nombre de contacts Ag-Si-Ag en série et l'effet de tension observé pourrait être dû à ces contacts. C'est là du moins une explication que nous avançons du désaccord avec nos résultats concernant les couches de silicium.

5. — Couches de platine sur sous-couche de silicium

Nous exposerons brièvement les résultats que nous avons obtenus avec les couches Pt/Si/verre ; ils résultent d'un assez grand nombre d'expériences comparatives portant chacune sur deux ou trois couches (par exemple, Pt/verre, Pt/Si/verre et Si/Pt/verre avec même épaisseur de platine), mais comme nous n'avons pas fait d'étude systématique en fonction de l'épaisseur du platine, ils ne peuvent avoir qu'un caractère préliminaire ; ils sont intéressants néanmoins pour un certain nombre de différences essentielles de comportement par rapport aux couches Au/Si/verre.

1°) Comme pour les couches Au/Si/verre, on ne note de différence de conductibilité par rapport au verre nu que si la couche de silicium n'a pas été mise en contact avec l'air.

2°) Dans le domaine $R_{\square} \geq 10^6 \Omega$ pour Pt/verre, l'accroissement de conductibilité constaté sur silicium se chiffre par un facteur de l'ordre de 10^2 à 10^3 ; exemple : Pt/verre : $1,0 \cdot 10^7 \Omega$; Pt/Si exposé à l'air/verre : $1,5 \cdot 10^7 \Omega$, et Pt/Si non exposé à l'air/verre : $9,7 \cdot 10^3 \Omega$.

3°) L'action de l'exposition à l'air (ou à l'oxygène) se traduit par une augmentation de la résistance, mais cette augmentation est relativement lente et il n'y a pas disparition totale de la conductibilité comme dans le cas des couches Au/Si : ce résultat n'est valable que pour $(R_{\square})_{\text{Pt/Si}} < 10^7 \Omega$, et il est vraisemblable que, pour des valeurs plus élevées de $R_{\square}$ correspondant à de très faibles épaisseurs de platine, l'action de l'air serait plus énergique.

4°) A la température ordinaire et pour des couches ayant évolué par exposition à l'air, l'effet de tension est ou nul ou très faible ; il est vraisemblable même que, lorsqu'il existe, il correspond à un phénomène de contact au niveau des électrodes.

5°) Par chauffage progressif sous vide, la résistance des couches Pt/Si/verre diminue régulièrement

et il faut atteindre des températures voisines de 350 °C pour observer sur verre MO un début d'instabilité (pour $R_{\square}$ initiale de l'ordre de $10^6 \Omega$) ; sur quartz fondu, ce début d'instabilité ne se manifeste qu'au-delà de 600 °C. La différence résulte sans doute de ce que, à 350 °C, on s'approche du point de ramolissement du verre MO. Si l'on ne poursuit pas le traitement thermique jusqu'au début de l'instabilité, on observe, après refroidissement, une diminution de résistance (réarrangement favorable de la couche) n'excédant pas un facteur de 10 ; ce facteur est plus souvent voisin de 2. Le coefficient de température des couches Pt/Si/verre est toujours négatif pour $R_{\square} > 10^3 \Omega$, et le traitement thermique en diminue la valeur absolue.

Le comportement des couches Pt/Si/verre diffère donc de celui des couches Au/Si/verre par un certain nombre de points : effet moins important de la sous-couche Si, stabilité plus grande vis-à-vis de l'exposition à l'air et du traitement thermique. On comprend que, pour un matériau comme le platine dont les atomes ont sur verre ou sur quartz une mobilité beaucoup plus faible que celle de l'or et qui, par suite, a moins tendance à donner de gros agrégats, l'effet de la sous-couche soit moins sensible. Si l'on évapore du silicium sur une couche de platine, on constate que l'effet est assez voisin de celui que donne le silicium en sous-couche : on obtient en effet :

$$\frac{(R_{\square})_{\text{Si/Pt}}}{(R_{\square})_{\text{Pt/Si}}} \sim 40 \text{ à } 60 \text{ pour } (R_{\square})_{\text{Pt/Si}} \sim 10^6 \Omega.$$

Le rôle du silicium sur la structure même de la couche de platine est nettement moins important que dans le cas de l'or (se reporter à la figure 14 pour comparer).

IV. — TENTATIVE D'INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES COUCHES COMPLEXES OR/SILICIUM

1. — Introduction

1.1. — Généralités

La complexité des phénomènes, celle des structures, un certain nombre de facteurs encore insuffisamment connus malgré de nombreux travaux — l'action des gaz adsorbés sur les propriétés des surfaces par exemple — ne facilitent pas l'interprétation théorique des résultats expérimentaux, même lorsqu'il s'agit de couches minces d'un seul métal. Quelques modèles théoriques très simplifiés ont conduit à des interprétations qualitatives satisfaisantes, mais l'accord quantitatif est beaucoup plus délicat. Ainsi, l'hypothèse d'une structure granulaire des couches très minces, qui n'est pas contestée à l'heure actuelle, jointe à celle du passage des électrons de grain à grain par effet thermoélectronique [5] s'est révélée

fructueuse pour expliquer un certain nombre de résultats mais, du point de vue quantitatif, s'est heurtée à l'écueil d'un travail de passage de grain à grain trop faible. Le mécanisme de la force image, la forme géométrique des grains peuvent dans une certaine mesure expliquer l'abaissement du travail de passage sans en justifier totalement la faible valeur. Un autre point essentiel est l'influence du support sur les couches : quelle est la nature exacte de l'interaction entre le matériau du support et les atomes de la couche métallique ? Dans certains cas [7, 19], cette interaction semble agir fortement sur la structure de la couche. Mais, du point de vue de la conductibilité électrique, quel rôle joue le support ? Certains ont fait intervenir indirectement le support en supposant qu'il existe un tapis semiconducteur entre lui et la couche [10], mais l'existence d'un tel tapis n'a jamais été clairement démontrée. Nous avons, quant à nous, choisi d'introduire entre le verre et la couche métallique une couche de semiconducteur afin d'analyser le rôle que pourrait jouer une telle sous-couche du point de vue électrique. Le silicium, de faible conductibilité électrique et dont les propriétés à l'état massif ont été et sont étudiées intensivement, semblait particulièrement favorable, car la conductibilité globale de la sous-couche de silicium, sous les faibles épaisseurs utilisées, ne risquait pas de masquer totalement les propriétés de la couche métallique ; le sélénium était également intéressant de ce point de vue et nous ne l'avons laissé de côté que par souci de limitation de notre étude.

L'introduction d'une telle sous-couche semiconductrice apporte en ce domaine, comme l'ont montré les résultats expérimentaux, un certain nombre de faits nouveaux, mais il apparaîtra que la complexité du problème du point de vue théorique demeure aussi grande sinon plus que dans le cas des couches métalliques simples.

Une remarque préliminaire s'impose : nos couches sont déposées sous un vide variant de $1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$; à ces pressions, le nombre de molécules de gaz qui bombardent les couches est considérable et, l'évaporation de l'or suivant celle du silicium à quelques minutes, la sous-couche de silicium est constituée en fait par du silicium dont la surface est recouverte de gaz adsorbés, d'oxygène en particulier, sous forme d'une monocouche chemisorbée [51]. On sait d'ailleurs quelles sont les difficultés que l'on doit surmonter pour obtenir, sur un monocristal, une surface propre [52, 53]. Ce sont donc les propriétés d'une surface contaminée par les gaz adsorbés qui vont intervenir et nous aurons à en tenir compte par la suite.

1.2. — Conductibilité initiale des couches Au/Si/verre et théories classiques de la conductibilité électrique des couches métalliques minces

Il s'agit là de couches qui n'ont pas subi de variations irréversibles importantes sous l'effet des fac-

teurs que nous avons déjà évoqués plusieurs fois. Les propriétés électriques de ces couches paraissent voisines de celle des couches métalliques minces : à la température ordinaire, elles suivent la loi d'Ohm ; leur coefficient de température est négatif pour les faibles épaisseurs d'or ($e_{Au} < 25 \text{ \AA}$ lorsque $e_{Si} \sim 20 \text{ \AA}$), positif pour les épaisseurs plus grandes. Mais avant d'analyser plus en détail les propriétés des couches Au/Si/verre, il nous faut souligner un point important : il s'agit de la conductibilité électrique très grande que l'on observe à des épaisseurs extrêmement faible non seulement de l'or, mais aussi du silicium ; un tel phénomène n'a été observé que pour les métaux alcalins [54,55]. En effet, une couche monoatomique d'or sur une couche monoatomique de silicium présente déjà une conductibilité très appréciable ($R \sim 3.10^{11} \Omega$) et cette conductibilité augmente lorsque croît l'épaisseur du silicium pour devenir indépendante de l'épaisseur de celui-ci lorsqu'elle dépasse 15 à 20 $\text{\AA}$ (fig. 15). On est tenté de penser que, dans ce cas, le silicium participe directement à la conductibilité de la couche complexe par formation d'un alliage avec l'or, tout au moins aux interfaces entre les deux matériaux ; l'augmentation de la conductibilité avec l'épaisseur du silicium s'expliquerait par une augmentation de la surface active du silicium, c'est-à-dire de la surface recevant des atomes d'or. Il n'existe pas — à notre connaissance — de données nombreuses sur les alliages or-silicium ; on sait qu'il existe un eutectique or-silicium [56] et nous citerons à ce propos Pascal [57] : « En assurant un contact énergétique des deux éléments dans le vide, la cémentation de l'or est facile ; il y a un eutectique fusible vers 300 °C. La miscibilité à l'état solide est notable du côté de l'or, mais le diagramme est probablement complexe ». Rappelons aussi que l'on peut souder un fil d'or sur un cristal de silicium par thermocompression [58]. Ce sont là des arguments en faveur de l'hypothèse avancée ici. Par ailleurs, à l'interface de deux films métalliques, on a observé, dans de nombreux cas, une interdiffusion et la formation d'un alliage ou d'une solution solide [59 à 62] ; il se formerait ainsi des couches triples constituées par deux couches externes dont la composition serait voisine de celle des métaux purs et une couche intermédiaire avec une composition d'alliage bien définie. Cette couche d'alliage peut apparaître par chauffage, mais elle peut aussi apparaître en cours d'évaporation comme c'est le cas de Bi-Sb [63] ou de Al-Ag et Pb-Pd [64], même si le support est à la température ambiante ou même à une température très inférieure : ainsi $Pb_2 Pd$ se forme encore à — 196 °C. Dans ces derniers cas, l'épaisseur de cette couche d'alliage peut être assez faible pour n'être pas décelable par examen aux rayons X, mais uniquement par diffraction des électrons. On a proposé, par ailleurs, la formation d'une solution solide pour expliquer les expériences d'adhérence des couches bimétalliques minces [65]. Un phénomène de cet ordre pourrait se produire dans les couches Au/Si/verre, mais on s'explique mal alors la fragilité des couches vis-à-

vis en particulier de l'oxygène ou de l'air : il faudrait plutôt imaginer, au lieu d'un alliage, une liaison or-silicium instable ; le silicium servirait à la fixation des atomes d'or et empêcherait leur migration sur le support et la sous-couche aurait principalement un effet sur la structure de la couche métallique. Un tel effet existe incontestablement si l'on considère que, pour $e_{Au} > 30 \text{ \AA}$, le coefficient de température devient positif et que la conductibilité présente déjà un caractère métallique. Sur verre, ce coefficient ne devient positif que pour $e_{Au} > 70 \text{ \AA}$ [7] ou $e_{Au} > 50 \text{ \AA}$ selon d'autres auteurs [41].

Pour les épaisseurs inférieures à 30 $\text{\AA}$, la conductibilité dans les couches Au/Si/verre a un caractère complexe et peut s'opérer par différents mécanismes :

- a) passage du courant d'un grain métallique à un autre par effet thermoélectronique ou effet tunnel, le milieu diélectrique entre grains étant le vide ;
- b) passage du courant dans un milieu quasi continu constitué par l'or et un alliage or-silicium ;
- c) passage du courant d'un grain d'alliage à un autre grain d'alliage ou à un grain métallique par les processus a) ;
- d) passage du courant d'un grain métallique à un autre par l'intermédiaire du silicium.

Dans le domaine des épaisseurs étudiées ($e_{Au} > 80 \text{ \AA}$), les formules déduites de la limitation du libre parcours moyen dans des couches continues [66 à 69] ne s'appliquent pas ici ; elles ne sauraient d'ailleurs rendre compte du coefficient de température négatif des couches les plus minces, ce qui les écarte a priori pour $e_{Au} < 30 \text{ \AA}$.

Les formules basées sur une structure de grains et passage de courant par effet thermoélectronique conduisent à une relation de la forme :

$$\log R_{\square} = C - \beta y$$

où y est une fonction de l'épaisseur équivalente qui dépend de la forme des grains. Pour des grains sphériques régulièrement répartis :

$$y = \frac{e^{1/3}}{l^{2/3} \left[l^{2/3} - \left(\frac{6}{\pi} \right)^{2/3} e^{2/3} \right]}$$

où e est l'épaisseur équivalente de la couche et l la distance entre les centres des grains [7]. Pour des grains cubiques, on aurait :

$$y = \frac{1}{l^{2/3} (l^{1/3} - e^{1/3})}$$

Quelle que soit la forme de grain adoptée, ces formules ne rendent pas compte de la variation de $R_{\square}$ avec l'épaisseur d'or pour nos couches Au/Si/verre. Il nous faut donc admettre que les autres mécanismes que a) jouent ici un rôle important. Nous laisserons de côté les mécanismes b) et c), l'existence de l'alliage or-silicium étant problématique. Il reste évidemment l'effet tunnel, mais, faute de mesures de $R_{\square}$ à très basses températures, nous ne pouvons conclure sur

l'importance de sa contribution, et le mécanisme d). C'est le rôle de ce dernier que nous allons analyser plus en détail dans la suite de cet exposé.

1.3. — Couches Au/Si/verre et effet de tension

Nous avons vu que, après variation irréversible importante de $R_{\square}$, les couches présentent un effet de tension sensible à la température ordinaire, certaines précautions devant être prises pour le distinguer de l'effet de tension des contacts aux électrodes qui, plus important, peut masquer totalement le premier. On peut attribuer l'effet de tension propre des couches à une granulation plus importante de la couche d'or, les contacts métal-semiconducteur jouant alors un rôle essentiel dans la résistance de la couche ; il peut également y avoir modification des barrières de potentiel entre les deux matériaux, en particulier sous l'effet des gaz. Nous discuterons plus à fond de cette question quand nous aurons examiné comment se comporte du point de vue théorique un contact métal-semiconducteur (M-Sc) ainsi qu'un contact double métal-semiconducteur-métal (M-Sc-M).

2. — Contact métal-semiconducteur

NOTATIONS UTILISÉES

- q : charge de l'électron en valeur absolue.
 m : masse de l'électron.
 m_n : masse effective des électrons (nous prenons généralement : $m_n = m$).
 m_p : masse effective des trous.
 j : densité de courant. $\left\{ \begin{array}{l} \text{indice } n \text{ pour les élec-} \\ \text{trons, } p \text{ pour les} \end{array} \right.$
 μ : mobilité des porteurs. $\left\{ \begin{array}{l} \text{trous.} \end{array} \right.$
 n : densité des électrons dans la bande de conduction.
 (n) désigne aussi un nombre de contacts en série dans des cas où la confusion avec le précédent n'est pas possible).
 U : potentiel électrique.
 W : énergie potentielle correspondant à U ; pour un électron $W = -qU$.
 W_F : énergie potentielle du niveau de Fermi.
 W_c : énergie potentielle du bas de la bande de conduction.
 $W_g = W_c - W_v$: largeur de la bande interdite.
 $\theta = W_c - W_F$.
 N_d'' (ou simplement N) : densité des centres donneurs.
 N_a : densité des centres accepteurs.
 K : constante diélectrique du semiconducteur.
 x : distance à l'intérieur du semiconducteur, comptée positivement du métal vers le semiconducteur.
 $\varphi(x)$: fonction représentant la variation de l'énergie potentielle du bas de la bande de conduction, par rapport à sa valeur non perturbée au sein du semiconducteur.
 χ : travail de sortie de l'électron (indice m pour le métal, indice sc pour le semiconducteur).

W_0 : énergie potentielle de l'électron quand il est sorti du matériau considéré ; χ est défini par : $\chi = W_0 - W_F$ (et non $W_0 - W_c$ comme on trouve parfois).

$$\psi_0 = |\chi_m - \chi_{sc}|.$$

$$U_0 = \frac{\psi_0}{q} : \text{potentiel électrique correspondant à } \psi_0.$$

V : différence de potentiel électrique appliquée entre le métal et le semiconducteur ; par convention V est une grandeur algébrique, positive si une tension positive est appliquée au métal, négative dans le cas contraire. De la sorte, les densités de courant sont, elles aussi, des grandeurs algébriques.

$$\Psi_0 = \frac{\psi_0}{kT}; \quad \mathcal{V} = \frac{qV}{kT}.$$

Nous considérons un semiconducteur de type n et nous supposons $\chi_m > \chi_{sc}$; les résultats établis dans ce cas se transposent aisément au cas semiconducteur type p avec $\chi_m < \chi_{sc}$, par suite de la symétrie entre les deux types de porteurs, trous et électrons. Nous supposons que le contact se fait suivant une surface plane indéfinie, condition très éloignée de celle qui existe dans nos couches, mais nous reviendrons sur cette question.

Suivant la nature de la barrière de potentiel au contact du métal et du semiconducteur et suivant le mécanisme envisagé pour le passage des porteurs, plusieurs théories permettent de déduire la densité de courant, dans le sens direct comme dans le sens inverse, en fonction de la tension appliquée [70, 71, 72].

2.1. — Théorie de la barrière physique (ou théorie de la diode)

La figure 35 montre comment se crée une telle barrière lorsque l'on amène en contact un métal et un semiconducteur type n , χ_m étant supérieur à χ_{sc} . En l'absence de champ extérieur appliqué, l'égalisation des niveaux de Fermi des deux matériaux provoque la création au sein du semiconducteur, près de la surface, d'une zone de charge spatiale positive constituée par des centres donneurs ionisés qui ont abandonné leurs électrons au métal. La profondeur de cette zone est l_0 :

$$\frac{2\pi N_d q^2}{K} \cdot l_0^2 = \psi_0.$$

Lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée entre les deux matériaux, la profondeur de cette zone est alors l :

$$\frac{2\pi N_d q^2}{K} \cdot l^2 = \psi_0 - qV.$$

La hauteur de la barrière de potentiel au-dessus du bas de la bande de conduction du semiconducteur est :

$$\varphi_M = \psi_0 - \left(\frac{8\pi N_d q^6}{K^3} \right)^{1/4} \cdot (\psi_0 - qV)^{1/4},$$

lorsque l'on tient compte de la force image. $V > 0$ correspond à une tension appliquée directe, $V < 0$ à une tension inverse.

$$j = \frac{4\pi q m_n}{h^3} k^2 T^2 \exp\left(\frac{-\theta}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\psi_0}{kT}\right) \cdot \exp\left[\left(\frac{8\pi N q^6}{K^3}\right)^{1/4} \frac{(\psi_0 - qV)^{1/4}}{kT}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right].$$

Si l'on considère maintenant les électrons qui peuvent franchir cette barrière par effet thermoélectro-
nique dans les deux sens, le courant résultant est
donné, en valeur algébrique, par la formule :

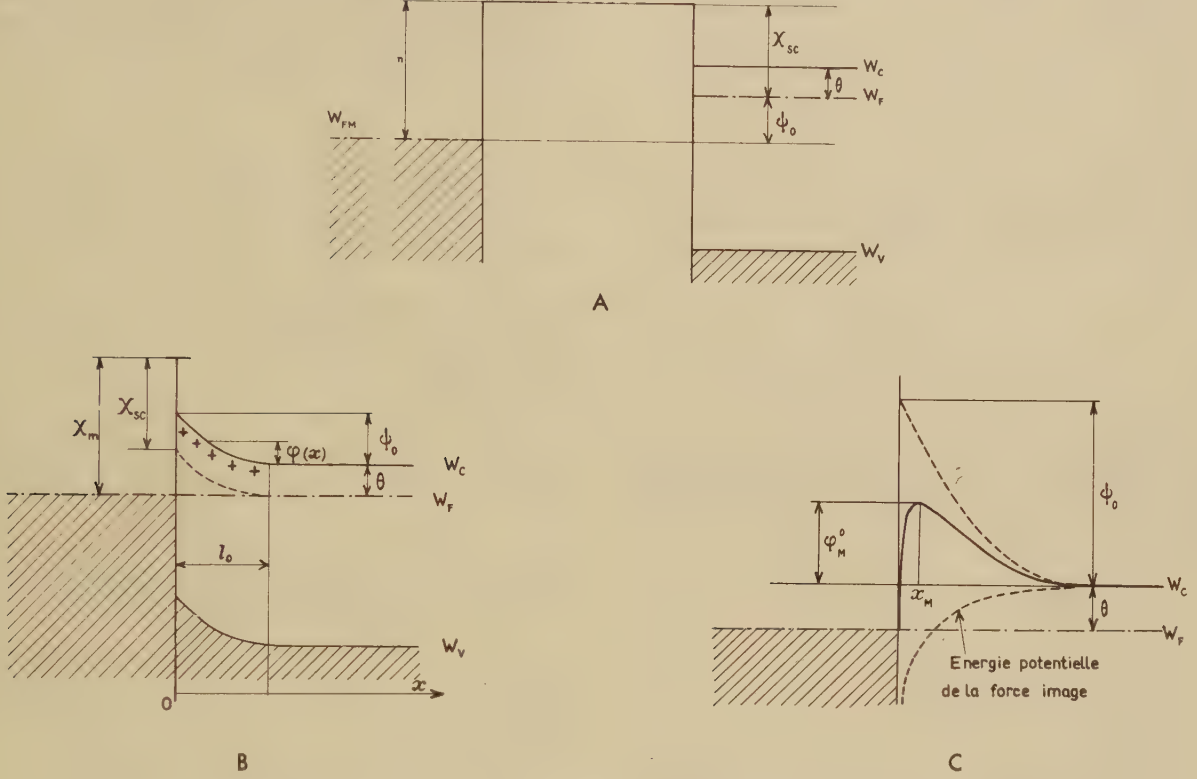


FIG. 35. — Barrière physique : schéma des bandes d'énergie en l'absence de tension appliquée.

A : avant contact entre le métal et le semi-conducteur.

B : après contact.

C : déformation de la barrière de potentiel sous l'effet de la force image.

Nous n'avons tenu compte ici que des électrons (porteurs majoritaires); il existe en fait un courant supplémentaire dû aux trous qui diffusent de la bande de valence du semiconducteur jusqu'au métal

[71]. Un calcul simple montre que le rapport $\frac{j_p}{j_n}$ est négligeable, sauf si la densité d'impuretés N_d est très faible ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) en même temps que ψ_0 est assez grand ($> 0,6 \text{ eV}$). Comme une aussi faible densité d'impuretés est très improbable dans le cas présent, nous ne tiendrons pas compte de ce courant.

Il nous reste à évaluer le terme $\theta = W_c - W_F$ qui

$$j = q N_d \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(\frac{-\psi_0}{kT}\right) \cdot \exp\left[\alpha \left(\frac{\psi_0 - qV}{kT}\right)^{1/4}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right].$$

Et dans le cas b) :

$$j = \left(\frac{8\pi m q^4}{h^6}\right)^{1/4} \sqrt{N_d} (kT)^{5/4} \exp\left[\frac{-(W_c - W_d + 2\psi_0)}{kT}\right] \cdot \exp\left[\alpha \left(\frac{\psi_0 - qV}{kT}\right)^{1/4}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right].$$

définit la position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction.

a) Si la température est assez élevée et N_d assez petit, il y a ionisation presque complète des centres donneurs et l'on a :

$$\theta = kT \text{Log} \frac{N_c}{N_d} \quad \text{où} \quad N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

b) Si au contraire N_d est assez grand :

$$\theta = \frac{W_c - W_d}{2} + \frac{kT}{2} \text{Log} \frac{N_c}{N_d}.$$

Nous supposons que $m_n = m$. On obtient alors, dans le cas a) :

Pour simplifier l'écriture, nous poserons :

$$\frac{\psi_0}{kT} = \Psi_0 \quad \frac{qV}{kT} = \mathcal{V}$$

et nous résumerons les deux formules en écrivant :

$$j = J_0 \exp(-\Psi_0) \exp[\alpha(\Psi_0 - \mathcal{V})^{1/4}] (\exp \mathcal{V} - 1),$$

J_0 se déduisant aisément des deux formules précédemment écrites.

Si la surface du contact est S (cm^2), la résistance du contact $R = \frac{V}{Sj}$ est égale à :

$$R = R_0 \exp \Psi_0 \cdot \exp[-\alpha(\Psi_0 - \mathcal{V})^{1/4}] \frac{\mathcal{V}}{\exp \mathcal{V} - 1}.$$

Mais il existe d'autres théories pour expliquer le

$$j = \frac{\sigma_1 \left(\frac{8\pi N}{K} \right)^{1/2} (\psi_0 - qV)^{1/2} \exp\left(\frac{-\psi_0}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]}{1 - \exp\left[\frac{-(\psi_0 - qV)}{kT}\right]}$$

σ_1 représente la conductibilité du semiconducteur loin de la barrière. Dans le sens inverse ($V < 0$) et si $\psi_0 \gg kT$, on peut négliger le terme exponentiel du dénominateur.

2.3. — Théorie de la diffusion thermique appliquée à une barrière chimique

On suppose dans cette théorie [73] qu'il existe entre le métal et le semiconducteur une couche isolante d'épaisseur l où le champ électrique est uniforme, l'adaptation des potentiels se faisant uniquement dans cette couche (fig. 36). Dans le cas où le libre

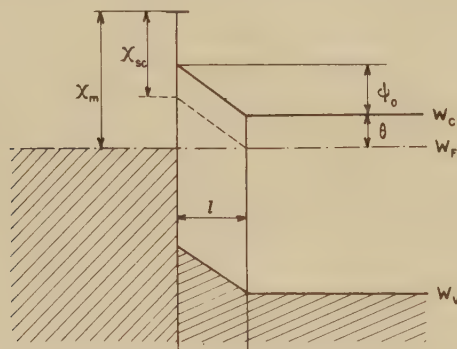


FIG. 36. — Barrière chimique en l'absence de tension appliquée.

parcours moyen des électrons est petit devant l et en l'absence d'états de surface, on est conduit à :

$$j = \frac{\sigma_1}{ql} \exp\left(-\frac{\psi_0}{kT}\right) \cdot (\psi_0 - qV) \frac{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1}{1 - \exp\left[\frac{-(\psi_0 - qV)}{kT}\right]}.$$

passage du courant dans un contact métal-semiconducteur [72]. La théorie de la diode suppose que les électrons ne subissent aucune collision lorsqu'ils franchissent la barrière. Dans le cas où la barrière est assez épaisse, on peut utiliser la théorie de la diffusion thermique des électrons : cette théorie suppose en effet que la largeur de la barrière est grande devant le libre parcours moyen des électrons, donc que ceux-ci subissent un nombre important de collisions lorsqu'ils la franchissent. Les formules diffèrent suivant la nature de la barrière.

2.2. — Théorie de la diffusion thermique appliquée à une barrière physique

Avec nos notations et conventions de signe, la densité de courant est donnée par la formule :

Dans le sens inverse ($V < 0$) et si $\psi_0 \gg kT$, on peut négliger le terme exponentiel du dénominateur.

Remarques sur les paragraphes 2.2. et 2.3.

a) Dans le sens direct ($V > 0$), les formules écrites cessent de s'appliquer lorsque $qV \sim \psi_0$.

b) Il existe une très grande analogie entre les deux formules. Si l'on remarque que, dans le cas de la barrière physique, la profondeur de la zone de charge spatiale l est donnée par :

$$\frac{2\pi N}{K} q^2 l^2 = \psi_0 - qV,$$

on constate que le courant peut s'exprimer comme dans le cas de la barrière chimique, l étant alors une fonction de V .

2.4. — Applications théoriques.

Cas du contact double métal-semiconducteur-métal.

En fait, dans le cas des couches minces, à un contact M-Sc fonctionnant en sens direct sera toujours associé un contact M-Sc fonctionnant en sens inverse. Nous supposons pour simplifier que deux tels contacts ont la même surface et sont donc traversés par la même densité de courant. Il va en résulter une répartition particulière de la tension entre eux, répartition que nous nous proposons d'évaluer. Nous noterons par V la tension totale appliquée au contact double, par V_D la tension totale appliquée au contact direct et par V_I la tension appliquée au contact inverse. Nous avons évidemment :

$$V = V_D + V_I.$$

2.4.1. Théorie de la diode. — Utilisant les équations réduites, nous avons :

$j_I = J_0 e^{\alpha(\Psi_0 + \mathcal{V}_I)^{1/4}} (1 - e^{-\mathcal{V}_I})$ pour le courant inverse
 $j_D = J_0 e^{\alpha(\Psi_0 - \mathcal{V}_D)^{1/4}} (e^{\mathcal{V}_D} - 1)$ pour le courant direct
 et nous écrivons que :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_D + \mathcal{V}_I \quad j_D = j_I.$$

Nous devons ainsi obtenir deux relations entre $\mathcal{V}_D$ et $\mathcal{V}_I$. En fait, le calcul est très compliqué et nous raisonnerons de façon approximative dans quelques cas particuliers. Fixons d'abord quelques ordres de grandeurs : à la température ordinaire

$$\frac{kT}{q} \sim 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ volt ;}$$

ψ_0 est de l'ordre de quelques 10^{-1} eV. Remarquons aussi que, dans l'expression de j_D , il est nécessaire que $V_D < \frac{\psi_0}{q} = U_0$. Lorsque $q V_D$ tend vers ψ_0 , l'épaisseur de la barrière tend vers zéro et il est évident que les électrons peuvent alors franchir la barrière sans avoir à la surmonter ; l'expression pour j_D ne s'applique plus, mais il est vraisemblable que la résistance du contact direct devient négligeable et que $\mathcal{V}_D$ est négligeable devant $\mathcal{V}_I$.

Cas particuliers.

— 1^{er} cas : la tension totale V est assez grande (quelques volts ou plus). Il est évident que l'on aura $V_I \sim V$ et, comme le terme $e^{-\mathcal{V}_I}$ est $\ll 1$, le courant s'écrit :

$$j = J_0 e^{\alpha(\Psi_0 + \mathcal{V})^{1/4}} \sim J_0 e^{\alpha \mathcal{V}^{1/4}}.$$

— 2^e cas : V , V_I et V_D sont assez grands devant $\frac{kT}{q}$, V_D restant inférieur à U_0 : la relation entre $\mathcal{V}_D$ et $\mathcal{V}_I$ se simplifie et s'écrit :

$$\alpha(\Psi_0 - \mathcal{V}_D)^{1/4} + \mathcal{V}_D = \alpha(\Psi_0 + \mathcal{V}_I)^{1/4}.$$

On en déduit :

$$\mathcal{V}_D < \alpha(\Psi_0 + \mathcal{V}_I)^{1/4}.$$

D'où, pour $T = 293^\circ \text{K}$:

$$V_D < 2,6 \cdot 10^{-6} N^{1/4} (V_0 + V_I)^{1/4} \\ < 2,6 \cdot 10^{-6} N^{1/4} (V_0 + V)^{1/4}.$$

Cette inégalité permet de montrer qu'en général V_D est assez petit devant V lorsque V est de l'ordre de grandeur de V_0 , si l'on suppose en outre $U_0 > \frac{kT}{q}$.

— 3^e cas : couches minces considérées comme équivalentes à un grand nombre de contacts doubles M-Sc-M, tous identiques. Soit S la surface d'un contact élémentaire M-Sc, n le nombre de contacts doubles en série sur une ligne de courant, V la tension totale appliquée à la couche. Chaque double contact supporte la tension $v = \frac{V}{n}$. n peut être grand : 10^4 ou plus, donc v sera faible ; v se partage entre les tensions v_I et v_D telles que :

$$u_I + u_D = u$$

$$e^{\alpha(\Psi_0 + u_I)^{1/4}} (1 - e^{-u_I}) = e^{\alpha(\Psi_0 - u_D)^{1/4}} (e^{u_D} - 1)$$

$$\text{avec : } u = \frac{v}{kT}, \dots\dots$$

Si v , v_I et $v_D \ll U_0$, on pourra écrire :

$$\alpha(\Psi_0 + u_I)^{1/4} \simeq \alpha \Psi_0^{1/4} \left(1 + \frac{u_I}{4 \Psi_0} \right),$$

et l'on obtient :

$$e^{u_I} = \frac{1 + e^{(1-\alpha')u}}{1 + e^{-\alpha'u}} \quad \text{avec} \quad \alpha' = \frac{\alpha}{4 \Psi_0^{3/4}}.$$

Si, en outre, $v \ll \frac{kT}{q}$ ($u \ll 1$), un développement

limité des exponentielles fournit :

$$u_I = \frac{u}{2} + \frac{1-2\alpha'}{8} u^2.$$

Application numérique :

$$N = 10^{18} \text{ cm}^{-3} ; \psi_0 = 0,6 \text{ eV} ; T = 293^\circ \text{K}.$$

On trouve $\alpha' = 3,0 \cdot 10^{-2}$ et, compte-tenu de $u \ll 1$, on voit qu'il y a sensiblement équipartition de la tension entre contact direct et contact inverse.

Il n'en sera plus de même si $v \gg V_0$: la plus grande partie de la tension est alors appliquée au contact inverse.

Nous résumerons les deux cas en écrivant :

$$R = \lambda R_0 e^{\Psi_0} \cdot e^{-\alpha \left(\Psi_0 + \frac{\mathcal{V}}{\lambda n} \right)^{1/4}} \cdot \frac{\frac{\mathcal{V}}{\lambda n}}{\frac{\mathcal{V}}{e^{\lambda n}} - 1},$$

avec

$\lambda = 1$ si $v_I \sim v$ ce qui suppose ψ_0 assez petit.

$\lambda = 2$ si $v_I \sim v_D = \frac{v}{2}$ ce qui suppose ψ_0 assez grand.

2.4.2. *Théories de la diffusion thermique.* — Nous pourrions faire un raisonnement analogue à celui que nous venons de faire. Pour simplifier, nous avons réuni les deux formules des paragraphes 2.2 et 2.3 en une seule et nous employons les équations réduites :

$$j_D = J_0 (\Psi_0 - \mathcal{V}_D)^a \frac{e^{\mathcal{V}_D} - 1}{1 - e^{-(\Psi_0 - \mathcal{V}_D)}},$$

$$j_I = J_0 (\Psi_0 + \mathcal{V}_I)^a \frac{1 - e^{-\mathcal{V}_I}}{1 - e^{-(\Psi_0 + \mathcal{V}_I)}},$$

$$\mathcal{V}_D + \mathcal{V}_I = \mathcal{V}, \quad j_D = j_I,$$

avec $a = 1$ pour une barrière chimique et $a = \frac{1}{2}$ pour une barrière physique.

— 1^{er} cas : la tension V est assez grande ; on a alors $V_I \sim V$ et

$$j = J_0 (\Psi_0 + \mathcal{V})^a.$$

— 2° cas : couches minces ; $v = \frac{V}{n}$.

Si v et $v_1 \ll U_0$, on est conduit à :

$$e^{u_1} \simeq \frac{e^u + 1}{2} ;$$

d'où :

$$j = J_0 \left(\Psi_0 + \frac{u}{2} \right)^a \operatorname{th} \frac{u}{2}$$

Si, au contraire, $v \gg U_0$; en particulier, si U_0 est très petit, on a :

$$u_1 \simeq u \quad \text{et} \quad j = J_0 (\Psi_0 + u)^a (1 - e^{-u}) .$$

Dans les cas intermédiaires, il n'est pas possible d'exprimer simplement u_1 en fonction de u .

2.4.3. Contact double métal-semiconducteur-métal considéré dans son ensemble. Application au cas du passage des électrons par diffusion thermique. — Nous avons jusqu'à maintenant considéré deux contacts M-Sc en série et, en fait, indépendants l'un de l'autre sauf en ce qui concerne la répartition entre eux de la tension appliquée. En réalité ces deux contacts peuvent, dans le cas des couches minces, se trouver assez rapprochés pour qu'il y ait interaction de l'un sur l'autre en ce qui concerne la déformation des bandes d'énergie du semi-conducteur. Examinons le cas de la figure 37 : V est la tension appliquée entre les deux parties métalliques. Soit $U(x)$ le potentiel électrique dans la barrière, $\varphi(x)$ l'énergie potentielle du bas de la bande de conduction du semiconducteur,

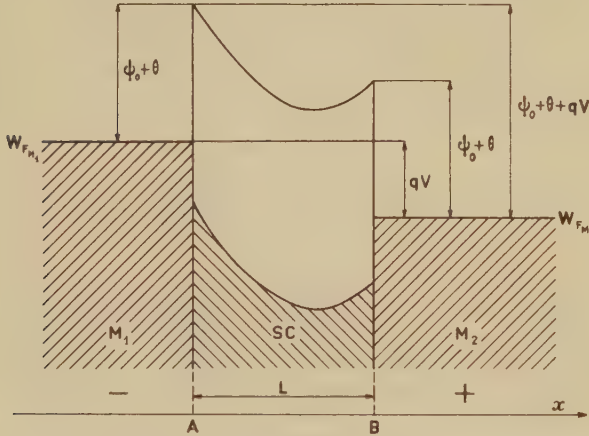


FIG. 37. — Aspect de la barrière de potentiel dans un contact double M-Sc-M lorsqu'une tension V est appliquée.

$$j \int_0^L \exp \left(\frac{-qU^*}{kT} \right) dx = qD \left[n(x) \exp \left(\frac{-qU^*}{kT} \right) \right]_0^L$$

Pour $x = 0$ $U^*(x) = 0$; pour $x = L$ $U^*(x) = V$.

$$j \int_0^L \exp \left(\frac{-qU^*}{kT} \right) dx = qD \left[n(L) \exp \left(\frac{-qV}{kT} \right) - n(0) \right]$$

Pour $V = 0$, j doit être nul ; on prendra donc :

$$n(L) = n(0) = n .$$

l'origine des énergies potentielles étant W_{F1} . Nous supposons qu'il existe dans le semiconducteur une densité constante de charges positives par perte d'électrons au profit des métaux en contact, densité égale à celle des centres donneurs qui sont alors complètement ionisés. Nous avons donc, dans la région AB :

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = - \frac{4\pi Nq}{K} .$$

D'où :

$$U(x) = - \frac{1}{q} \varphi(x) = - 2\pi \frac{Nq}{K} x^2 + Ax + B ,$$

A et B étant deux constantes. Les conditions aux limites sont, pour $\varphi(x)$:

$$\begin{cases} x = 0 & \varphi(x) = \varphi(0) = \psi_0 + \theta , \\ x = L & \varphi(x) = \varphi(L) = \psi_0 + \theta - qV . \end{cases}$$

D'où :

$$\varphi(x) = - \frac{2\pi Nq^2}{K} x(L-x) - q \frac{V}{L} x + \psi_0 + \theta .$$

La partie variable du potentiel électrique est :

$$U^*(x) = \frac{2\pi Nq}{K} x(L-x) + \frac{V}{L} x ,$$

et elle correspond au champ électrique :

$$E(x) = - \frac{dU^*(x)}{dx} = \frac{2\pi Nq}{K} (2x - L) .$$

La densité de courant dans la barrière est, à la distance x :

$$j = q\mu E(x)n(x) + qD \frac{dn}{dx} ,$$

où n est la densité d'électrons dans la bande de conduction, μ leur mobilité et D la constante de diffusion.

Compte-tenu de la relation d'Einstein $\frac{\mu}{q} = \frac{D}{kT}$, il vient :

$$\begin{aligned} j &= -qD \left[n(x) \frac{q}{kT} \frac{dU^*}{dx} - \frac{dn}{dx} \right] \\ &= qD \frac{\frac{d}{dx} [n(x) \cdot \exp(-qU^*/kT)]}{\exp(-qU^*/kT)} . \end{aligned}$$

Or j doit être constant quel que soit x ; on doit donc avoir :

$$j \int_0^L \exp \left(\frac{-qU^*}{kT} \right) dx = qD \left[n(x) \exp \left(\frac{-qU^*}{kT} \right) \right]_0^L$$

Il nous reste à calculer l'intégrale :

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= \int_0^L \exp\left(\frac{-qU^*}{kT}\right) dx = \int_0^L \exp\left(\frac{ax^2 - aLx - q\frac{V}{L}x}{kT}\right) dx \\ &= \int_0^L \exp\left(\frac{ax^2}{kT}\right) dx - \frac{kTL}{aL^2 + qV} \exp\left[\frac{-(aL^2 + qV)}{kT} - 1\right], \end{aligned}$$

avec :

$$a = \frac{2\pi N q^2}{K}.$$

Nous poserons $aL^2 = \psi$. Par un changement de variable, la première intégrale s'écrit :

$$\mathcal{J}_1 = \sqrt{\frac{kT}{a}} \int_0^{\sqrt{\psi/kT}} e^{s^2} ds.$$

$$j = \frac{\sigma}{L} 2\psi(\psi + V) \frac{e^{-V/kT}}{(\psi + V)e^{\psi/kT} + 2\psi(1 + e^{-(\psi+V)/kT})}, \quad \text{pour } \psi \gg kT,$$

$$j = 3k^2 T^2 \frac{\sigma}{L} (\psi + V) \frac{e^{-V/kT} - 1}{(\psi + 3kT)(\psi + V) + 3k^2 T^2 (1 - e^{-(\psi+V)/kT})} \quad \text{pour } \psi \ll kT.$$

La première expression, du fait que $\psi \gg kT$, peut se simplifier :

$$j = \frac{\sigma}{L} 2\psi e^{-\psi/kT} (e^{-V/kT} - 1) \quad (\psi \gg kT).$$

La seconde expression, dans le cas où l'on suppose $V \ll kT$, se simplifie et donne :

$$j = -\frac{\sigma}{2L} V \quad (\psi \ll kT, V \ll kT).$$

Soit S la surface de contact; les résistances correspondantes seront, si l'on suppose $V \ll kT$ dans les

deux cas et si l'on pose $R_s = \frac{L}{\sigma S}$:

$$\left. \begin{aligned} \text{pour } \psi \gg kT, \quad R &= \frac{kT}{2\psi} R_s e^{\psi/kT} \\ \text{et pour } \psi \ll kT, \quad R &= 2R_s \end{aligned} \right\} V \ll kT$$

Ces expressions, valables pour les très faibles tensions appliquées, ce qui peut être le cas dans les couches minces, font apparaître le rôle de la résistance propre du semiconducteur, mais, dans la première, figure en outre un terme qui fait intervenir une énergie d'activation ψ , fonction de la distance L entre les deux grains du métal et de la densité des centres donneurs au sein du semiconducteur :

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{2\pi N q^2}{K} L^2 = 7,7 \cdot 10^{-8} N L^2 \quad (K = 11,7 \text{ pour Si}) \\ (\psi \text{ en eV si } L \text{ en cm et } N \text{ en cm}^{-3}) \end{aligned}$$

TABLEAU III

	$L = 100 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ cm}$			
$N (\text{cm}^{-3}) \dots$	10^{16}	10^{17}	10^{18}	10^{19}
$\psi (\text{eV}) \dots\dots$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$0,77$

On en obtient une valeur approchée dans deux cas :

$$\psi \gg kT : \mathcal{J}_1 = \frac{kTL}{2\psi} e^{\psi/kT} \quad (\text{expression asymptotique});$$

$$\psi \ll kT : \mathcal{J}_1 = L \left(1 + \frac{\psi}{kT}\right) \quad (\text{développement limité}).$$

Si l'on pose : $qn\mu = \sigma$ et si l'on exprime ψ et kT en volts, σ en Ω^{-1}/cm , L en cm et V en volts, on obtient les deux expressions :

Le tableau III montre que, pour des valeurs probables de L et N , ψ peut prendre des valeurs très inférieures à kT ; en effet, les distances intergranulaires dans les couches métalliques minces semblent en général devoir être inférieures à la valeur $100 \text{ \AA}$ que nous avons considérée ici. Si donc nous supposons que, dans nos couches, ψ ainsi défini ne peut prendre que des valeurs faibles devant kT (lorsque T varie de 80 à 293°K , kT varie de $7 \cdot 10^{-3}$ à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$), la précédente théorie nous conduit à écrire $R = 2R_s$: la conductibilité de la couche complexe serait alors régie par le semiconducteur et, en particulier, on devrait observer des énergies d'activation — celles des impuretés — indépendantes de l'épaisseur de la couche métallique, ce qui n'est pas le cas. Si l'on veut expliquer la variation avec l'épaisseur des énergies d'activation observées, il semble que la première formule puisse convenir, mais elle suppose essentiellement que les énergies d'activation sont grandes devant kT : or l'expérience fournit des énergies d'activation très faibles, et nous ne pouvons appliquer cette formule.

Malgré son intérêt, la théorie précédente ne peut rendre compte du comportement de nos couches. On peut expliquer partiellement les raisons de cet échec par les restrictions qu'elle implique : la largeur L de la barrière doit être grande devant le libre parcours moyen des électrons dans le semiconducteur : dans le cas du silicium, ce libre parcours moyen est, à 300°K , compris entre 30 et $100 \text{ \AA}$ [74] selon la densité d'impuretés présente; il faut donc, malgré ces valeurs relativement faibles du libre parcours moyen, que L prenne des valeurs importantes pour que la théorie soit applicable, et ce cas est peu probable dans les couches.

2.5. — Confrontation avec les résultats expérimentaux

2.5.1. *Nature du contact or-silicium obtenu par évaporation.* — Tous les développements théoriques qui précèdent supposent essentiellement que le contact métal-semiconducteur est redresseur, c'est-à-dire :

si le semiconducteur est de type n : $\chi_m > \chi_{sc}$,

si le semiconducteur est de type p : $\chi_m < \chi_{sc}$.

Qu'en est-il du contact Au-Si que nous obtenons par évaporation sous vide ? A priori, nous ne pouvons rien affirmer car nous ne connaissons ni la structure des deux matériaux, ni leurs propriétés de surface, ni le type de conductibilité du silicium en couche mince.

— a) Type de conductibilité du silicium en couche mince.

Il existe peu de résultats, à notre connaissance, sur les couches minces évaporées des semiconducteurs élémentaires tels que Ge et Si : les qualités médiocres de pureté et de structure de telles couches expliquent le peu d'intérêt qu'elles ont suscité. En ce qui concerne le germanium, quelques travaux sur des couches relativement épaisses (plus de 1 000 Å) [75] indiquent une très faible mobilité des porteurs et une forte tendance des couches à être de type p , même si le matériau évaporé est de type n ; la densité des porteurs est élevée (10^{17} à 10^{18} cm $^{-3}$), indice d'un taux d'impuretés important ; le caractère p des couches est attribué aux niveaux accepteurs introduits par les défauts de structure. En ce qui concerne les couches de silicium, les données sont encore plus rares ; d'après un travail déjà cité [38], l'évaporation à partir d'un creuset de graphite recouvert d'alumine donne des couches de type p . A défaut de mesures auxiliaires — effet Hall ou pouvoir thermoélectrique —, difficiles d'ailleurs à effectuer sur des couches d'aussi forte résistivité, nous ne connaissons pas la nature de la conductibilité de nos couches de silicium, mais, par analogie avec le cas du germanium, nous pouvons imaginer qu'elles sont de type p .

— b) Travaux de sortie de l'or et du silicium.

En ce qui concerne l'or, les valeurs du travail de sortie des électrons vont de 4,0 à 4,9 eV ; la méthode thermoélectrique donne des valeurs comprises entre 4,0 et 4,58 eV, les méthodes photoélectriques entre 4,8 et 4,9 eV, des mesures très récentes par la méthode de Kelvin $4,83 \pm 0,02$ eV [76]. En ce qui concerne le silicium monocristallin, un travail récent [53] montre que χ_{Si} dépend de la face cristalline considérée (différences de 0,15 à 0,20 eV entre (111) et (100), du traitement subi par le cristal (traitement thermique en particulier) et des gaz adsorbés : l'oxygène provoque une augmentation de χ de 0,10 à 0,39 eV suivant la face considérée et, fait particulièrement intéressant, tend à faire disparaître les différences.

Dans tous les cas, χ_{Si} est compris alors entre 5,01 et 5,06 eV. Il semble donc que l'on ait, après adsorption d'oxygène, $\chi_{Si} > \chi_{Au}$. Pour que le contact Au-Si soit redresseur, il faut alors que la couche de silicium soit de type p . Une adsorption d'oxygène de cet ordre se produit sûrement dans les couches de silicium sous le vide où nous opérons et il y a de fortes raisons de penser que les couches de silicium sont de type p , mais c'est surtout l'interprétation de la caractéristique $i = f(V)$ des « contacts » évaporés (§ III.4) et de l'effet de tension des couches minces qui, comme nous allons le voir, sont en faveur de la considération d'un contact redresseur.

2.5.2. *Interprétation de la caractéristique $i = f(V)$ des « contacts » évaporés.* — Nous avons vu que nous obtenions pour ces « contacts » un effet de tension très important à la température ordinaire (§ III.4). La théorie de la diode rend compte de cet effet, car on constate sur les figures 33 et 34, où nous avons représenté $\log i$ en fonction de $V^{1/4}$, que la courbe est linéaire dans le domaine de tension considéré :

$$\log i = \log i_0 + kV^{1/4},$$

alors que la théorie de la diode nous donne, à $T = 293$ °K, l'expression :

$$\log i = \log i_0 + 4,5 \cdot 10^{-5} \left(\frac{N}{n} \right)^{1/4} V^{1/4},$$

n représentant le nombre de contacts Au-Si-Au en série. On en déduit, pour la figure 33, $\frac{N}{n} = 1,7 \cdot 10^{19}$

et, pour la figure 34, $\frac{N}{n} = 2,4 \cdot 10^{18}$ (première partie

rectiligne) et $\frac{N}{n} = 2,7 \cdot 10^{17}$ (deuxième partie rectiligne). La rupture brutale de pente de la figure 34 s'expliquerait, non par une diminution improbable de N , mais par une variation de n : migration de l'or et augmentation du nombre de grains dans la lacune ; on déduit de la figure 34 :

$$\frac{n_2}{n_1} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^4 \simeq 9 \quad \text{et} \quad \frac{n_2}{n_3} = \left(\frac{k_3}{k_2} \right)^4 \simeq 7.$$

Les valeurs de $\frac{N}{n}$ indiquent par ailleurs que le taux d'impuretés est élevé.

Remarques.

1°) La variation de i est en réalité de la forme :

$$i = i_0 e^{kV^{1/4}} \left(1 - e^{-\frac{V}{nkT}} \right)$$

les courbes montrent que, dans le domaine de tension étudié (1,5 à 90 V), le terme $e^{-\frac{V}{nkT}}$ n'a pas d'influence sensible ; or son influence ne peut se faire sentir

qu'aux faibles tensions : à titre indicatif, il prend la valeur $\frac{1}{100}$ pour $\frac{V}{n} = 0,11$ V à $T = 293$ °K. Cela semble indiquer que le nombre n n'est pas très grand ou tout au moins que s'il y a un grand nombre de contacts, seuls quelques-uns sont très résistants.

2°) La courbe $\log i = f(V^{1/4})$ ne permet pas d'obtenir d'autres renseignements que le rapport $\frac{N}{n}$: N , ϕ_0 et la surface S des contacts restent inconnus.

3°) La figure 33 correspond à une lacune dont la résistance avant évaporation du silicium était de $6,5 \cdot 10^5 \Omega$; dans le cas de la figure 34, cette résistance était de 52Ω . Il est vraisemblable que, dans ce dernier cas, le nombre de grains d'or présents dans la lacune est plus grand, ce qui explique les valeurs plus faibles du rapport $\frac{N}{n}$.

2.5.3. *Cas des couches minces Au/Si/verre.* — Nous adopterons ici aussi le modèle simple qui consiste à supposer que, le long d'une ligne de courant, nous avons n contacts doubles M-Sc-M identiques et de surface S et n lignes de courant identiques en parallèle : la résistance de la couche est égale ainsi à la résistance d'un seul contact. Pour simplifier l'écriture, nous introduirons le paramètre

$$\mathcal{V}_0 = \lambda n U_0 \quad (q U_0 = \phi_0)$$

où $\lambda = 1$ si U_0 est très petit et $\lambda = 2$ si U_0 est assez grand. Nous supposons en outre n assez grand pour que, dans le domaine de tension étudié, on puisse écrire :

$$1 - e^{-\frac{V}{nkT}} \sim \frac{V}{nkT}.$$

Nous prendrons pour valeur de la constante diélectrique du silicium, $K = 11,7$.

Les différentes théories que nous avons analysées nous donnent les expressions suivantes.

— Théorie de la diffusion thermique et barrière physique :

$$R = \frac{(\lambda n)^{1/2} kT}{q S \sigma_1 \left(\frac{8\pi N q \mathcal{V}_0}{K} \right)^{1/2}} e^{\frac{q U_0}{kT}} \cdot \left(1 + \frac{V}{\mathcal{V}_0} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

— Théorie de la diffusion thermique et barrière chimique :

$$R = \frac{\lambda n l kT}{q S \sigma_1 \mathcal{V}_0} e^{\frac{q U_0}{kT}} \left(1 + \frac{V}{\mathcal{V}_0} \right)^{-1} \quad (2)$$

— Théorie de la diode :

$$R = R_0 \exp \left(\frac{q U_0}{kT} \right) \cdot \exp \left[\frac{-3,0 \cdot 10^{-2}}{T} \left(\frac{N}{\lambda n} \right) (\mathcal{V}_0 + V)^{1/4} \right] \quad (3)$$

avec

$$R_0 = \lambda \cdot 3,47 \cdot 10^9 \frac{T^{1/2}}{S N} \quad \text{si } N \text{ est assez petit,}$$

ou

$$R_0 = \lambda \cdot 5,0 \cdot 10^3 \frac{T^{-1/4}}{S N^{1/2}} \quad \text{si } N \text{ est assez grand.}$$

Nous avons supposé n grand. La dimension de nos couches est $0,5 \times 0,5$ cm ; si les grains d'or ont des dimensions de 50 à 100 Å par exemple, n sera de l'ordre de 10^5 et $\mathcal{V}_0$ sera très grand devant V dans le domaine de tension exploré. Toutes les formules précédentes conduisent à R indépendant de V et sont en accord avec ce que nous constatons sur nos couches où aucun effet de tension n'est décelable avant une variation irréversible importante de la résistance. Il nous faut donc, pour juger de leur validité les confronter avec d'autres propriétés des couches.

a) *Effet de tension des couches Au/Si/verre.* — Considérons le cas de la figure 32 : il s'agit d'une couche dont l'épaisseur d'or était de 11 Å et dont la résistance est passée de $3,28 \cdot 10^3$ à $5,36 \cdot 10^6 \Omega$ après une exposition prolongée à l'air. On peut attribuer cette variation de résistance soit à une granulation importante de la couche d'or, favorisée par une diminution des forces de liaison entre l'or et le silicium et par la chaleur d'adsorption des gaz, oxygène en particulier, avec diminution du nombre n de contacts, soit, plus vraisemblablement et en rapport avec la diminution d'adhérence observée, à l'apparition, par suite de la diminution de S , d'un certain nombre de contacts très résistants dont le nombre n' , plus faible que le nombre n initial, se substituerait à lui dans les formules ; nous ne considérerons pas la variation possible de U_0 .

D'après les formules (1) et (2), on peut écrire, si $\frac{V}{\mathcal{V}_0}$ reste assez petit :

$$R = R_0 \left(1 - a \frac{V}{\mathcal{V}_0} \right)$$

avec $a = \frac{1}{2}$ pour (1) et $a = 1$ pour (2). Or, la figure

32 révèle une courbure sensible aux faibles tensions de $R = f(V)$, là où précisément ces théories prédisent une variation linéaire. Elles ne semblent donc pas applicables ici ; la raison en est sans doute l'hypothèse qu'elles impliquent : la largeur de la barrière doit être grande devant le libre parcours moyen des électrons, condition difficilement réalisable dans des couches minces. Les théories de la diffusion thermique n'expliquent pas certaines autres propriétés, comme la variation de R avec T , et nous nous contenterons, dans ce qui suit, de considérer la théorie de la diode.

La théorie de la diode conduit à une variation de la forme $\log R = A - B(\mathcal{V}_0 + V)^{1/4}$. A partir des

résultats expérimentaux de la figure 32, nous avons calculé les paramètres A, B et $\mathcal{V}_0$ de façon à obtenir la coïncidence entre la courbe expérimentale et la courbe théorique aux trois points $V=6$ V, $V=40,5$ V et $V=91,5$ V; la courbe théorique a pour équation :

$$\log R = 6,754\,68 - 8,61 \cdot 10^{-3} (81,5 + V)^{1/4}$$

et la figure 38 montre la position des points expérimentaux par rapport à cette courbe. La comparaison avec la formule (3) permet de calculer n , U_0 et S en attribuant à N différentes valeurs; nous supposons la couche constituée de grains cubiques de côté d , de distance entre centres a :

TABLEAU IV

N (cm $^{-3}$)	n	ψ_0 (eV)	S (Å 2)	a (Å)	d (Å)
10^{18}	$7,5 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	10×10	0,06	0,36
10^{17}	$7,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	33×33	0,66	1,6
10^{16}	$7,5 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	100×100	6,6	7,8
10^{15}	$7,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	330×330	66	36

Si l'accord graphique peut être considéré comme satisfaisant, compte-tenu de la précision moins grande des mesures aux faibles tensions, le tableau IV fait apparaître, pour les valeurs de N les plus vraisemblables, qu'il n'en est pas de même du point de vue quantitatif et nous ne commenterons pas les valeurs indiquées ici pour les différents paramètres.

Nous allons montrer que l'on peut améliorer grandement l'accord quantitatif si l'on suppose que la résistance totale de la couche est de la forme : $R = R_1 + R'$, la résistance R_1 obéissant à la loi d'Ohm alors que la résistance R' est seule responsable de l'effet de tension. La tension appliquée à R' est :

$$V' = V \frac{R'(V)}{R(V)}.$$

Nous choisirons arbitrairement R_1 de la façon suivante; nous poserons :

$$R'(1,5) = \frac{R(1,5)}{\alpha} \quad R(V) = R(1,5) - \Delta R_V$$

et nous aurons alors :

$$R'(V) = \frac{R(1,5)}{\alpha} - \Delta R_V.$$

Nous présentons les résultats obtenus pour $\alpha = 4$ et $\alpha = 10$; les figures 39 et 40 montrent l'accord graphique entre les courbes calculées et les points expérimentaux, les tableaux V et VI les informations quantitatives que l'on peut déduire des courbes calculées dont les équations sont :

$$\log R' = 6,259\,03 - 5,885 \cdot 10^{-2} (26,2 + V')^{1/4} \quad (\alpha = 4)$$

$$\log R' = 6,531\,01 - 0,3584 (25,5 + V')^{1/4} \quad (\alpha = 10)$$

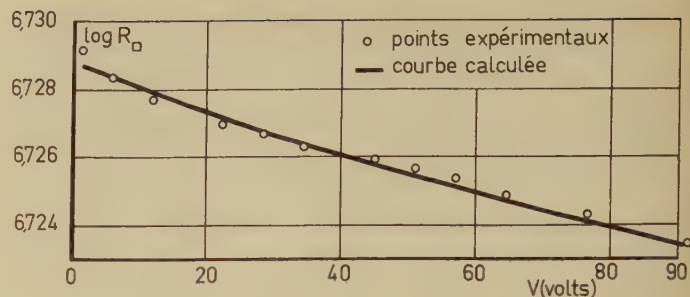


FIG. 38. — Effet de tension d'une couche Au/Si/verre : comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir de la théorie de la diode.

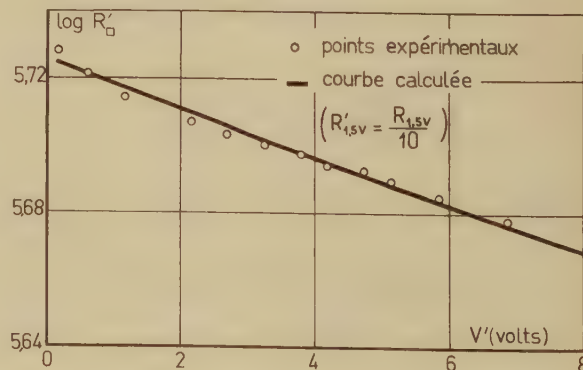
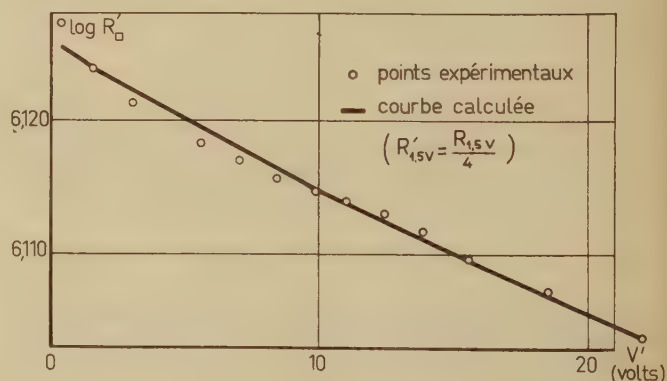


FIG. 39 et 40. — Effet de tension d'une couche Au/Si/verre : comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir de la théorie de la diode, dans l'hypothèse $R = R_1 + R'$.

TABLEAU V

N (cm ⁻³)	n	ψ ₀ (eV)	S (Å ²)	a (Å)	d (Å)
10 ¹⁸	3,5·10 ⁵	7,5·10 ⁻⁵	18 × 18	145	63
10 ¹⁷	3,5·10 ⁴	7,5·10 ⁻⁴	57 × 57	1450	292

TABLEAU VI

N (cm ⁻³)	n	ψ ₀ (eV)	S (Å ²)	a (Å)	d (Å)
10 ¹⁹	2 500	0,01	5 × 5	2·10 ⁴	1640
10 ¹⁸	2 50	0,1	98 × 98	2·10 ⁵	7600
10 ¹⁷	2 5	1,0	(6,4·10 ⁹) ²	2·10 ⁶	16400

L'accord graphique reste du même ordre qu'avec $\alpha = 1$, mais nous voyons que l'accord quantitatif peut être très amélioré surtout en ce qui concerne ψ_0 (tableau VI). Il nous faudrait, semble-t-il, renoncer à la notion de grains métalliques régulièrement répartis et tous identiques qui conduit à des dimensions de grain et à des distances entre grains excessives, mais imaginer que la couche comporte un nombre relativement faible de barrières résistantes constituées par un contact Au-Si-Au non ohmique en série avec la résistance propre du silicium séparant les

deux contacts Au-Si; cette dernière résistance, ohmique et de valeur assez élevée, représenterait la majeure partie de R_1 . Remarque : la hauteur de la barrière de potentiel au-dessus du bas de la bande de conduction est, en l'absence de tension appliquée :

$$\varphi_M^0 = \psi_0 - 2,6 \cdot 10^{-6} (N \psi_0)^{1/4}.$$

φ_M^0 n'est positif que si ψ_0 est supérieur à ψ_0^* tel que :

$$\psi_0^* = \sqrt[3]{46,6 \cdot 10^{-24} N}$$

Le tableau VII donne les valeurs de ψ_0^* pour différentes valeurs de N.

TABLEAU VII

N (cm ⁻³)	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10 ¹⁸	10 ¹⁹
ψ ₀ [*] (eV)	3,6·10 ⁻³	1,67·10 ⁻³	7,7·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	1,67·10 ⁻²

Par ailleurs et toujours en l'absence de tension appliquée, la zone de charge spatiale s'étend, dans le silicium, sur une profondeur l_0 donnée par :

$$7,73 \cdot 10^{-8} N l_0^2 = \psi_0 \quad (\text{unités : cm}^{-3}, \text{cm et eV})$$

Le tableau VIII donne les valeurs de l_0 correspondant à certaines valeurs de N et ψ_0 .

TABLEAU VIII

ψ ₀ (eV)		0,1	0,01	0,001
N = 10 ¹⁸	l ₀ (Å)	114	36	11
N = 10 ¹⁷	l ₀ (Å)	360	114	36

Les tableaux VII et VIII montrent que des valeurs de ψ_0 aussi faibles que 10⁻³ ou 10⁻⁴ eV ne sont guère compatibles avec l'idée de l'existence d'une barrière de potentiel et que, dans l'exemple donné, l'accord

serait plutôt à rechercher avec $\alpha = 10$ qui fournit des valeurs convenables de ψ_0 .

b) *Théorie de la diode et variation de R avec la température.* — Nous considérerons ici les couches Au/Si/verre les plus minces ($e_{Au} < 10$ Å) et la variation de leur résistance en fonction de la température avant exposition à l'air ou traitement thermique.

Nous avons vu que les courbes $\log R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ mettaient en évidence une énergie d'activation faible et décroissant quand l'épaisseur d'or augmentait. Si nous supposons que ces couches sont constituées par un très grand nombre de grains métalliques et que $v = \frac{V}{n}$ peut être négligé devant U_0 , la théorie de la diode nous permet d'écrire :

$$R = R_0 \exp \left\{ \frac{1,16 \cdot 10^4}{T} [\psi_0 - 2,6 \cdot 10^{-6} (N \psi_0)^{1/4}] \right\}.$$

Cette théorie prédit donc une énergie d'activation :

$$\varphi = \psi_0 - 2,6 \cdot 10^{-6} (N \psi_0)^{1/4}$$

et, résultat à souligner, φ peut prendre des valeurs faibles et de l'ordre de grandeur des énergies d'activation obtenues pour les couches Au/Si/verre. Par exemple, si l'on suppose $\psi_0 = 0,1$ eV, φ est égal à 0,01 eV lorsque $N = 9,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Par contre, il est plus difficile d'expliquer pourquoi cette énergie varie avec l'épaisseur de l'or. Nous pouvons supposer, dans le modèle adopté, les deux cas suivants.

— Ou bien que N croît avec l'épaisseur de l'or. En effet, si, par exemple, pour $\psi_0 = 0,1$ eV, N croît de 10^{15} à $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, φ décroît de 0,1 eV à 0. Comment expliquer alors l'augmentation de N avec la quantité d'or déposée ? Est-elle en rapport avec la durée de l'évaporation et le dégazage au cours de celle-ci ? C'est évidemment un facteur qui peut jouer. Ou encore avec les impuretés apportées par l'or évaporé ? Un calcul simple montre que c'est possible : une couche de silicium de 20 Å d'épaisseur et de 1 cm^2 de surface renferme 10^{16} atomes, une couche d'or de 5 Å $3 \cdot 10^{15}$ atomes, et si l'on suppose un atome d'impureté pour 10^5 atomes d'or, la proportion d'impureté est de 3 pour 10^6 atomes de silicium, équivalent de $1,5 \cdot 10^{17}$ impuretés par cm^3 . L'or lui-même jouerait-il le rôle d'impureté vis-à-vis du silicium ? Cette hypothèse semble exclue par la nature des niveaux que donne l'or dans le silicium : un niveau accepteur à 0,62 eV au-dessus

de la bande de valence et un niveau donneur à 0,81 eV au-dessous de la bande de conduction et pas d'autres niveaux [77]. De tels niveaux sont situés trop profondément dans la bande interdite pour pouvoir être ionisés, ils ne peuvent jouer que le rôle de centres de capture : par exemple le niveau donneur, dans du silicium type p , agit comme centre de capture de trous et augmente la résistivité.

— Ou bien que ψ_0 diminue quand l'épaisseur d'or augmente, N restant sensiblement constant. On ne peut invoquer ici l'abaissement possible du travail de sortie du métal par charge des grains [78] puisque ceux-ci, en contact avec le semiconducteur, ne sont pas isolés comme dans une couche déposée sur un support isolant. La proximité de la surface pour des grains de métal très petits, un électron n'étant jamais situé très profondément dans le métal, peut entraîner une valeur plus faible de χ_m , donc une valeur plus grande de $\psi_0 = \chi_{sc} - \chi_m$ et par suite de φ , pour les couches les plus minces [4].

Il reste aussi le mécanisme de dilatation différentielle entre les matériaux, modifiant la distance entre grains [79], donc la longueur du trajet dans le silicium. Toutes ces hypothèses ne permettent pas de conclure avec certitude.

c) *Théorie de la diode et évolution de la résistance.*

— Si la densité d'impuretés n'est pas trop élevée, la théorie de la diode permet d'écrire :

$$R = \frac{5,94 \cdot 10^{10}}{S N} \exp \left\{ \frac{1,16 \cdot 10^4}{T} [\psi_0 - 2,6 \cdot 10^{-6} (N \psi_0)^{1/4}] \right\}.$$

Nous avons vu que les couches les plus minces subissaient, par évolution spontanée ou sous l'action des gaz, une augmentation de résistance. Cette augmentation peut être en rapport avec :

1°) une diminution de N , ce qui est très improbable ;

2°) une augmentation de ψ_0 , l'augmentation de χ_{Si} sous l'effet de l'oxygène agirait en ce sens ;

3°) une diminution de la surface S des contacts, possibilité que nous avons déjà évoquée ;

4°) une augmentation de la distance intergranulaire et de la résistance série due au semiconducteur ou des résistances parallèles (effet thermoélectronique ou tunnel direct entre grains) qui ne figurent pas dans la formule précédente.

2.6. — Imperfections du modèle adopté.

Considérations diverses.

Le modèle adopté est évidemment très simplifié et c'est pour cela que nous avons préféré ne pas prolonger inutilement la discussion de certaines questions. Il présente de nombreuses imperfections et nous ne citerons que celles qui nous paraissent les plus importantes.

1°) Comme nous l'avons souligné déjà, tous les contacts ne sont pas identiques.

2°) Les lignes de courant ne sont pas nécessairement parallèles entre elles.

3°) La disposition même des contacts peut être différente de celle que nous avons supposée, comme le montre la figure 41. En particulier, dans le cas de la figure 41 b, les lignes de courant seraient concentrées dans les zones de contact les plus rapprochées, d'où une faible valeur de la surface effective S .

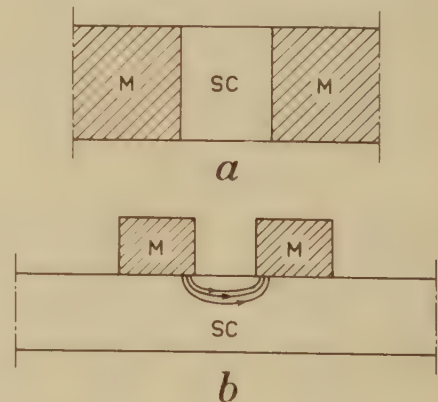


FIG. 41. — Disposition relative du métal et du semi-conducteur :
a : dans le modèle théorique,
b : dans les couches.

4°) Nous avons appliqué des raisonnements valables pour des matériaux monocristallins et homogènes à un matériau de structure à coup sûr imparfaite. En outre les distances dans les couches sont très petites, la profondeur de la zone de charge spatiale est supérieure en général à l'épaisseur massique des couches. Nous ne connaissons pas la nature des impuretés du semiconducteur. D'un point de vue plus général, on peut se demander ce que deviennent les notions de bandes d'énergie que nous avons utilisées quand une des dimensions du semiconducteur devient si faible. Enfin nous n'avons pas parlé des niveaux d'énergie de surface [80, 81]; leur rôle dans un cas comme celui-ci peut être considérable. En particulier, si la densité des niveaux de surface est grande, la hauteur de la barrière de potentiel au contact métal-semiconducteur sera indépendante du métal utilisé [82]: nous avons fait à ce propos quelques expériences avec des couches dont une électrode était de platine, l'autre d'or, le silicium étant interposé entre la couche d'or et les électrodes: l'effet de tension de ces couches, important après exposition à une certaine pression d'air et d'ô, comme nous l'avons montré, aux contacts au niveau des électrodes, ne présentait aucune dissymétrie. Ces niveaux de surface dont la densité varie certainement avec l'adsorption des gaz [83] peuvent aussi avoir une influence sensible sur la liaison entre l'or et le silicium; moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, on peut montrer qu'ils donnent naissance à des forces d'adhérence de nature électrostatique entre le métal et le semiconducteur et que ces forces sont d'autant plus grandes que le nombre de centres ionisés de la surface est plus grand [84]. La présence des niveaux de surface peut également faire apparaître sur la surface du semiconducteur une couche de conductibilité importante [85, 86]. L'influence de la couche d'oxyde sur la surface du semiconducteur serait à considérer, en rapport avec les niveaux de surface [87, 88]. Ces quel-

ques indications sur le rôle possible des niveaux de surface mettent en évidence la complexité du sujet et montrent qu'il est loin d'être épuisé.

V. — CONCLUSION

Expérimentalement, nous avons observé que la présence d'une sous-couche de silicium modifiait notablement, sous certaines conditions, les propriétés électriques des couches très minces d'or. Si l'influence de la couche de silicium sur la structure de la couche d'or paraît très probable, certains effets nous ont conduit à examiner la contribution du silicium à la conductibilité des couches complexes ainsi obtenues. Nous avons, dans ce but, adopté un modèle théorique très simplifié qui attribue un rôle important, sinon essentiel, à la résistance introduite par le contact entre le métal et le semiconducteur et nous avons analysé et adapté au modèle choisi les différentes théories qui expliquent le passage du courant dans un tel contact. Comme nous l'avons montré, c'est la théorie de la diode qui donne le meilleur accord avec certains résultats expérimentaux tels que l'allure de l'effet de tension et l'ordre de grandeur des énergies d'activation observées, mais, dans d'autres cas, il nous a fallu faire intervenir des hypothèses supplémentaires que nous pouvions seulement justifier mais non contrôler, démarche à laquelle il nous était difficile d'échapper étant donné la complexité du problème et le trop grand nombre d'inconnues qu'il comporte. Nous avons analysé enfin quelques-unes des insuffisances du modèle adopté et, par là même, esquissé les directions dans lesquelles pourrait s'orienter une étude plus élaborée à la fois du point de vue théorique et du point de vue expérimental; nous pensons en particulier aux techniques d'ultra-haut vide qui permettraient de juger de l'influence des gaz adsorbés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SUHRMANN R. et BARTH G. — *Phys. Z.*, 1934, 35, 971.
SUHRMANN R. et BERNDT W. — *Z. Phys.*, 1940, 115, 17.
- [2] DE BOER J. H. et KRAAK H. H. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, 55, 941; 1937, 56, 1103.
- [3] MOSTOVETCH N. et VODAR B. — « *Semiconducting Materials* » (Reading Conference) Butterworths Scientific Publ., 1951, p. 260-81.
- [4] VODAR B. — *J. Phys. Radium*, 1956, 17, 213; 1956, 17, 298.
- [5] MOSTOVETCH N. — Thèse, Paris, 1953.
- [6] FELDMAN C. — Thèse, Paris, 1955.
- [7] MINN S. — Thèse, Paris, 1960.
- [8] OFFRET S. — Thèse, Paris, 1961.
- [9] BLANC-LAPIERRE A. et PERROT M. — *Mémorial des Sciences Physiques*, 1954.
- [10] NIFONTOFF N. — Thèse, Alger, 1955.
- [11] UNY C. — *Ann. Phys.*, 1961, 6, 1275-1325.
- [12] BROUDY R. et LEVINSTEIN H. — *Phys. Rev.*, 1954, 84, 285; 290.
- [13] OFFRET S. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, 239, 1027.
- [14] ROUARD P. — *J. Phys. Radium*, 1956, 17, 184.
- [15] PHILIP R. — *Ann. Phys.*, 1960, 5, 805-64.
- [16] PICARD R. G. et DUFFENDACK O. S. — *J. appl. Phys.*, 1943, 14, 291.
- [17] LEVINSTEIN H. — *J. appl. Phys.*, 1949, 20, 306.
- [18] GANDAIS M. — *Rev. Opt.*, 1961, 40, 101.
- [19] GILLHAM E. J. et PRESTON J. S. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1952, 65 B, 649.
- [20] GILLHAM E. J., PRESTON J. S. et WILLIAMS B. E. — *Phil. Mag.*, 1955, 46, 1051.
- [21] MINN S. et DAMANY H. — *J. Phys. Radium*, 1958, 19, 612.
- [22] YOUNG J. R. — *Rev. sci. Instrum.*, 1958, 29, 795.
- [23] O'BRYAN H. M. — *Rev. sci. Instrum.*, 1934, 5, 125.

- [24] BROCKARD J., GIACOMO P., JACQUINOT P. et ROZEN S. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 632.
- [25] ROBIN-KANDARE S., DAMANY H. et TERTIAN L. — *J. Phys. Radium*, 1959, **20**, 504.
- [26] BATDORF R. L. et SMITS F. M. — *J. appl. Phys.*, 1959, **30**, 259.
- [27] DUSHMAN S. — *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, New York, 1949, p. 749.
- [28] ROBIN-KANDARE S., DAMANY H. et TERTIAN L. — *J. Phys. Radium*, 1959, **20**, 569.
- [29] RANC G. — *Rapport C.E.A.*, n° 1117, p. 40.
- [30] HOLLAND L. — *Vacuum Deposition of Thin Films*, London, 1956, p. 144.
- [31] CHANDRA S. et SCOTT G. D. — *Canad. J. Phys.*, 1958, **36**, 1148.
- [32] TOLANSKI S. — *Multiple Beam Interferometry*, Clarendon Press, 1948, p. 147.
- [33] STONG J. — *Modern Physical Laboratory Practice*, London, 1946.
- [34] HOLLAND L. — *Brit. J. appl. Phys.*, 1958, **9**, 410.
- [35] DAMANY H. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 1615.
- [36] TEAL, FISHER et TREPTOW. — *J. appl. Phys.*, 1946, **17**, 879.
- [37] PERROT M. et TORTOSA J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 143.
DAVID J. P. — Thèse, Alger, 1960.
- [38] POKROVSKII J. E. — *J. Tekn. fiz.*, U.R.S.S., 1954, **24**, 1229.
- [39] DUNOYER. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 602.
- [40] ROBIN-KANDARE S. — Thèse, Paris, 1959.
- [41] COLOMBANI A. et RANC G. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1344; 1951, **233**, 47.
- [42] *Handbook of Chemistry and Physics*.
- [43] BENJAMIN P. et WEAVER C. — *Proc. roy. Soc.*, 1961, **261 A**, 516.
- [44] COLBERT W. H., WEINRICH A. R. et MORGAN W. L. — U. S. Pat. 2 628 927 (avril 1949).
- [45] ROUARD P. — *Mém. Sci. Phys.*, 1952, **54**, 22.
- [46] MAYER H. — *Physik dünner Schichten*, I, p. 231.
- [47] BLANC-LAPIERRE A. et PERROT M. — *J. Phys. Radium*, 1950, **11**, 563.
- [48] BLANC-LAPIERRE A., PERROT M. et DAVID J. P. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1133.
PERROT M. et DAVID J. P. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1641.
- [49] BLANC-LAPIERRE A., PERROT M. et NIFONTOFF N. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 141.
- [50] COCKROFT J. D. — *Proc. roy. Soc.*, 1928, **119**, 295.
- [51] LAW J. T. — *J. phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 91.
- [52] ALLEN F. G. et EISINGER J. — *J. appl. Phys.*, 1959, **30**, 1563.
- [53] DILLON J. A. et FARNSWORTH H. E. — *J. appl. Phys.*, 1958, **29**, 1195.
- [54] APPELYARD E. T. S. et LOVELL A. C. B. — *Proc. roy. Soc.*, 1937, **A 158**, 718.
- [55] MAYER H., NOSSEK R. et THOMAS H. — *J. Phys. Radium*, 1956, **17**, 204.
- [56] JETTE et GEBERT. — *J. Chem. Phys.* — 1933, **1**, 733.
- [57] PASCAL P. — *Traité de Chimie minérale*.
- [58] ANDERSON O. L., CHRISTENSEN H. et ANDREATCH P. — *J. appl. Phys.*, 1957, **28**, 923.
- [59] MICHEL P. — *Ann. Phys.*, 1956, **13**, 719.
- [60] FUJIKI Y. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1959, **14**, 913 et 1308.
- [61] CRAMER H. — *Ann. Phys.*, 1939, **34**, 237.
- [62] MENTER J. W. — *Adv. Phys.*, 1958, **7**, 299.
- [63] SUGANUMA R., YOSHIDA J. et FUJIKI Y. — *J. phys. Soc. Jap.*, 1961, **16**, 676.
- [64] SHIRAI S., FUKUDA Y. et NOMURA M. — *J. phys. Soc. Jap.*, 1961, **16**, 1989.
- [65] WEAVER C. et HILL R. M. — *Adv. Phys.*, 1959, **8**, 375; *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 253 et 1107.
- [66] THOMSON J. J. — *Proc. Cambr. phil. Soc.*, 1901, **11**, 120.
- [67] FUCHS K. — *Proc. Cambr. phil. Soc.*, 1938, **34**, 100.
- [68] CHAMBERS R. G. — *Proc. roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 378.
- [69] SONDHEIMER H. H. — *Adv. Phys.*, 1952, **1**, 1.
- [70] GOUDET G. et MEULEAU C. — *Les semiconducteurs*, Paris, 1958.
- [71] SHIVE J. N. — *The Properties, Physics and Design of Semiconductor Devices*, New York, 1959.
- [72] HENISCH H. K. — *Metal Rectifiers*, Clarendon Press, 1949.
- [73] MOTT N. F. — *Proc. roy. Soc.*, 1939, **A 171**, 27 et 144.
- [74] SHOCKLEY W. — *Electrons and Holes in Semiconductors*, New-York, 1950.
- [75] DUNLAP W. C. — *An introduction to Semiconductors*, New-York, 1957.
- [76] ANDERSON P. A. — *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 553.
- [77] COLLINS. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1168.
- [78] DARMOIS E. — *J. Phys. Radium*, 1956, **17**, 210.
- [79] SIMPSON O. — *Nature*, 1947, **160**, 791.
- [80] MOTT N. F. — *Proc. Cambr. phil. Soc.*, 1938, **34**, 568; *Proc. Instn. electr. Engrs*, 1949, **96**, 253.
- [81] BARDEEN J. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 717.
- [82] MEYERHOF W. E. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 727.
- [83] HANDLER P. — *Semiconductor Surface Physics*, Kingston R. H. éd., Philadelphie, p. 23.
- [84] SMILGA V. P. et DERJAGUIN B. V. — *Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 1958, **122**, 1049.
- [85] SCHRIEFFER J. R. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 641.
- [86] KINGSTON R. H. — *J. appl. Phys.*, 1956, **27**, 101.
- [87] MANY A., HARNIK E. et MARGONINSKI Y. — *Semiconductor Surface Physics*, p. 85.
- [88] STATZ H., DE MARS G. A., DAVIS L. et ADAM A. — *Semiconductor Surface Physics*, p. 139.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Spectroscopie interférentielle à haute résolution et ses possibilités d'application dans l'ultraviolet lointain

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

